

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLERec'd PCT/PTO 02 DEC 2004
10/517041

REC'D 08 AUG 2003

WIPO

PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION**COPIE OFFICIELLE**

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 16 JUIN 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

BEST AVAILABLE COPY



INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

26bis, rue de Saint-Petersbourg

75800 Paris Cédex 08

Téléphone: 01 53.04.53.04 Télécopie: 01 42.94.86.54

0206955

INPI

BREVET D'INVENTION

Code de la propriété intellectuelle-livre VI

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

DATE DE REMISE DES PIÈCES: - 6 JUIN 2002 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL: DÉPARTEMENT DE DÉPÔT: DATE DE DÉPÔT: - 6 JUIN 2002	Christian, Norbert, Marie SCHMIT Cabinet Christian SCHMIT et Associés 8, place du Ponceau 95000 CERGY France
Vos références pour ce dossier: 10705 FR	

1 NATURE DE LA DEMANDE			
Demande de brevet			
2 TITRE DE L'INVENTION			
		PIÈCES EN MATIÈRE PLASTIQUE MÉTALLISÉES	
3 DECLARATION DE PRIORITE OU REQUETE DU BENEFICE DE LA DATE DE DEPOT D'UNE DEMANDE ANTERIEURE FRANCAISE		Pays ou organisation	Date N°
4-1 DEMANDEUR			
Nom	FCI		
Rue	53, rue de Châteaudun		
Code postal et ville	75009 PARIS		
Pays	France		
Nationalité	France		
Forme juridique	Société anonyme		
N° SIREN	349 566 240		
Code APE-NAF	ape		
N° de téléphone	01 53 15 74 22		
N° de télécopie	01 53 15 49 03		
Courrier électronique	cschmit@fciconnect.com		
5A MANDATAIRE			
Nom	SCHMIT		
Prénom	Christian, Norbert, Marie		
Qualité	CPI: 92 1225		
Cabinet ou Société	Cabinet Christian SCHMIT et Associés		
Rue	8, place du Ponceau		
Code postal et ville	95000 CERGY		
N° de téléphone	01 30 73 84 14		
N° de télécopie	01 30 73 84 49		
Courrier électronique	info@schmit-associes.com		

6 DOCUMENTS ET FICHIERS JOINTS		Fichier électronique	Pages	Détails
Description		desc.pdf	29	
Revendications	V		2	13
Dessins	V		7	10 fig., 3 ex.
Abrégé	V		1	
Figure d'abrégé	V		1	fig. 1; 2 ex.
Désignation d'inventeurs				
Listage des sequences, PDF				
Rapport de recherche				
7 MODE DE PAIEMENT				
Mode de paiement	Virement bancaire			
Remboursement à effectuer sur le compte n°	27 69			
8 RAPPORT DE RECHERCHE				
Etablissement immédiat				
9 REDEVANCES JOINTES	Devise	Taux	Quantité	Montant à payer
062 Dépôt	EURO	35.00	1.00	35.00
063 Rapport de recherche (R.R.)	EURO	320.00	1.00	320.00
068 Revendication à partir de la 11ème	EURO	15.00	3.00	45.00
Total à acquitter	EURO			400.00
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE				
Signé par	Christian, Norbert, Marie SCHMIT			

Le n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

Pièces en matière plastique métallisées

La présente invention a pour objet des pièces métallisées et en matière plastique. Les pièces sont métallisées par un procédé de
5 métallisation de supports en matière plastique, en particulier en matière plastique haute température. Le but de l'invention est de conduire, notamment pour le domaine de l'industrie électronique, à la réalisation de connecteurs et plus généralement de supports résistant aux hautes températures et servant pour des montages hybrides, qui soient légers,
10 faciles à fabriquer, et qui aient de grandes propriétés d'isolation électrique, tout en autorisant par des métallisations des conceptions électriques nécessaires.

Il est connu, notamment par le document US-A-5 407 622, la réalisation de circuits métallisés en deux ou trois dimensions par un procédé
15 de double moulage utilisant notamment un premier moulage d'une matière plastique subissant une étape d'activation la rendant métallisable, un second moulage d'une matière plastique non métallisable laissant apparentes des zones activées de la première pièce puis une étape de métallisation. La description de ce procédé indique que l'étape de promotion d'adhésion
20 (activation) utilise une oxydation chimique par une solution rendant hydrophile la surface du plastique. Le document US-A-4 812 275 concerne aussi un procédé à double moulage. Pour ce procédé, la promotion d'adhésion est réalisée par une attaque chimique rendant la surface à métalliser rugueuse.

25 Une autre technique pour laquelle un précurseur de catalyseur est déposé est décrite dans le document US-A-5 153 023. Selon ce document, une métallisation sélective est réalisée en chauffant localement les zones où on souhaite l'accrochage du catalyseur puis en rinçant la pièce pour dissoudre le précurseur aux endroits qu'on ne souhaite pas métalliser.

30 Une technologie ancienne de double moulage est décrite dans le document GB-A-1 254 308. Selon ce document deux matériaux sont utilisés, l'un métallisable, l'autre non. L'article composite est ensuite traité par un procédé de métallisation comportant une étape d'attaque chimique de la surface de l'article, une étape de traitement, puis une étape de dépôt
35 catalytique électrochimique.

Typiquement, les techniques chimiques de nettoyage, de sensibilisation et d'activation d'une surface à revêtir existent. On y met en œuvre des procédés d'immersion dans des bains spécifiques afin de fixer en surface des germes de palladium. Ces techniques conventionnelles peuvent
5 être résumées de la façon suivante : une étape de préparation de la surface, comportant un nettoyage et un décapage, est suivie d'une adsorption d'un catalyseur puis d'une métallisation.

Les traitements précédents utilisent des solutions chimiques. Ainsi chaque type de plastique a une gamme de préparation de surface qui lui est
10 spécifique. Ces gammes de traitement possèdent le grand inconvénient de comprendre de nombreuses étapes allant de 16 à 22 étapes en fonction de la nature du polymère. D'autre part ces étapes multiples nécessitent un temps de traitement assez long pouvant aller jusqu'à 65 minutes avant le début de toute métallisation. Ceci rend difficile, complexe et coûteux le
15 traitement des substrats plastiques à métalliser notamment quand on a plusieurs types de matériaux polymères à métalliser. Ces procédés sont coûteux également en retraitement des solutions. De plus les solutions d'activation ou de catalyse utilisées dans ces procédés utilisent principalement des solutions de palladium-étain (PdSn) colloïdales qui sont
20 onéreuses, polluantes et très sensibles à la variation de température. Ainsi une température inférieure à 10°C peut désactiver partiellement ou totalement ces solutions d'activation et les rendre inutilisables. D'autre part l'utilisation des solutions d'attaque et de gravure chimique rend la surface du plastique assez rugueuse ce qui le rend inutilisable pour plusieurs
25 applications en connectique, en soudure de précision, en électronique et en packaging qui nécessitent des surfaces très planes et très lisses. A noter que cette rugosité est nécessaire dans le cas des méthodes conventionnelles pour assurer une bonne adhésion mécanique. A cela il faut ajouter qu'un très grand nombre de plastiques technique haute température notamment ceux
30 utilisés dans la connectique, comme les LCP, le PPS et le PBT, sont considérés comme non métallisables par les méthodes chimiques humides conventionnelles déjà décrites. Ceci limite sévèrement les possibilités industrielles d'exploitation des caractéristiques de ces polymères. Certains grades de ces plastiques contiennent des additifs très spécifiques
35 (compoundage) pour les rendre métallisables par voie chimique mais ceci au

détriment de leurs performances mécaniques et propriétés diélectriques. Ce qui les rend inadéquats pour l'utilisation en connectique.

Les défauts de ces procédés sont donc la lenteur des processus chimiques, le nombre d'étapes requises, l'utilisation de solutions colloïdales de palladium onéreuses et polluantes, l'impossibilité de métalliser les plastiques techniques haute température, l'obtention de pièces rugueuses à l'endroit de la partie métallisée et les risques de décollement dans le cas d'une surface lisse. En effet, la métallisation résulte dans ces cas d'une adhésion mécanique, elle n'est pas suffisamment intime.

Dans l'invention, pour résoudre ces problèmes, on a eu l'idée d'utiliser un plasma azote ou ammoniac dans le but d'obtenir une adhésion chimique du dépôt métallique sur un matériau lisse. Le plasma azote ou ammoniac est réalisé dans une cloche recevant l'article à métalliser. Dans la cloche, on réalise un vide primaire, un gaz injecté étant soit un des gaz NH_3 , N_2 , ou (N_2+H_2) , soit un mélange de ces gaz. Le plasma est obtenu par énergie électromagnétique (basses fréquences, radiofréquences), par micro ondes ou par décharges micro-ondes.

Des essais d'activation de certains matériaux plastiques par un plasma ont été réalisés et sont connus des documents: "Interest of NH_3 and N_2 Plasmas for Polymers Surface Treatment Before Electroless Metallization", paru dans Plasmas and Polymers, Vol 1, N°2, 1996, page 113-126, dû à M. ALAMI, M. CHARBONNIER, et M. ROMAND, D1, "Plasma Chemical Modification of Polycarbonate Surfaces for Electroless Plating" paru dans J. Adhesion, Vol 57, Pages 77-90, des mêmes auteurs, D2, "Surface plasma functionalization of polycarbonate: Application to electroless nickel and copper plating" M. Charbonnier, M. Romand, E. Harry, M. Alami ; Journal of applied electrochemistry, january 2001, Volume 31, N°1, page 57-63, D3, "Electroless Plating of polymers: XPS study of the initiation mechanisms"; M. CHARBONNIER; M. ALAMI et M. ROMAND; Journal of applied electrochemistry, April 1998, Volume 28, N°4, page 449-453, D4, Plasma Treatment Process for Palladium Chemisorption onto Polymers before Electroless Deposition. Charbonnier, M.; Alami, M.; Romand, M., Journal of the electrochemical society, 1996, vol. 143, no. 2, pp. 472- 480, D5.

Cependant, autant le premier document D1 envisage un tel traitement

pour les polymères en général, autant il ne décrit comme exemple pratique que le polystyrène amorphe, le polycarbonate et le polyamide, dont les qualités de support dans le domaine de l'électronique sont peu intéressantes du fait de leur limite en température et le taux d'absorption d'eau élevé du polyamide.

Le deuxième le troisième et le quatrième documents, D2, D3 et D4, ne font état que des détails du traitement des polycarbonates et de ses mécanismes. Ces matériaux n'étant pas retenus dans le domaine de l'électronique et des composants, du fait de leur qualité moindre en terme de tenue en température, d'isolation électrique, d'ouvrabilité industrielle, et d'aptitudes mécaniques.

Par opposition, dans le domaine des circuits électroniques et des connecteurs, on préfère des matières plastiques à haute tenue en température, de type semi-cristallin et/ou cristal liquide, typiquement en polyester, en polybutylène-théréphthalate PBT ou en LCP, de type sulfure de polyphénylène PPS, ou de type polystyrène syndiotactique SPS.

On peut qualifier ces matières plastiques polymères de polymères haute température car leurs températures de fusion sont de 220°C pour le PBT, et sont supérieures à 350°C pour les trois autres cités ci-dessus.

Par comparaison, les températures de fusion des autres polymères connus comme métallisables par plasma ou autre procédé sont très inférieures, de l'ordre de 90°C pour l'ABS ou le PVC et 120°C pour le polycarbonate.

Toutefois, les matériaux plastiques techniques hautes température sont connus pour leur inertie vis-à-vis des traitements chimiques pour la métallisation. Cette inertie est renforcée significativement dans cas où ces plastiques sont partiellement cristallins. Ceci a conduit à limiter les tentatives de métallisation de ces matériaux hautes température.

Quant au document D5, il reprend exactement les mêmes travaux que D1 sur le polycarbonate et le polystyrène amorphe. De plus les auteurs décrivent clairement que les épaisseurs maximales atteintes par leur processus sont inférieures à 2 μm . Ceci n'est évidemment pas utilisable industriellement dans la connectique où des films métalliques d'une épaisseur supérieure à 20 μm sont souvent requis.

Un autre enseignement tendant à écarter l'homme du métier du

procédé plasma est l'utilisation par les auteurs des documents D1 à D5 d'un bain de nickelage spécifique type laboratoire qui n'opère qu'à des températures supérieures à 85°C, qui a un pH acide et qui se dégrade systématiquement par décomposition, comme ils le mentionnent notamment dans le document D4. Ceci limite significativement le choix des bains de métallisation et ne permet pas d'opérer à une échelle industrielle.

De plus, les essais de métallisation en laboratoire sur les matériaux polymères haute température cités précédemment, avec des méthodes par activation par plasmas, notamment la méthode décrite dans le documents D1 à D5, montrent des résultats de métallisation mauvais ou pour le moins aléatoires. Une utilisation des bains industriels de métallisation avec l'activation plasma décrite dans le mêmes documents ne permet aucune métallisation sur les plastiques haute température ainsi que sur les plastiques basse température décrits dans ces mêmes documents. De ce fait, il est admis que ces matériaux plastiques techniques ne sont pas métallisables par ces plasmas.

Un effet encore plus dissuasif pour la métallisation des matériaux plastiques haute température est le fait que ces matériaux sont généralement chargés par des additifs (fillers et compounds) comme les fibres de verre par exemple qui sont largement utilisés dans l'industrie. Or, les fibres de verre augmentent l'inertie des plastiques vis-à-vis les diverses méthodes d'activation. Ceci permet d'expliquer le caractère aléatoire du procédé décrit dans ces documents.

Malgré cet à priori et pour résoudre ces problèmes, on s'est lancé dans le cadre de la présente invention dans une recherche des conditions dans lesquelles une métallisation dite Electroless avec attaque par plasmas préalable pourrait être envisageable.

Une telle métallisation Electroless, c'est à dire sans utilisation de source de courant, comporte notamment 1) un dégraissage du substrat, 2) une attaque par plasma, 3) une activation de la surface du support notamment par une immersion dans une solution diluée de chlorure de palladium, un rinçage à l'eau, 4) une réduction chimique par un bain d'hypophosphite ou de formaldéhyde et 5) une métallisation proprement dite. Cette métallisation comporte une immersion dans un bain de métallisation.

Alors que les premiers essais étaient infructueux comme rappelé ci-

dessus, on a découvert que la métallisation qui était attendue ne se produisait pas dans de bonnes conditions si les différents bains utilisés n'étaient pas amorcés. On a donc procédé à leur amorçage systématique et on alors pu mesurer que la métallisation se produisait ensuite de façon satisfaisante. L'amorçage des bains comporte notamment l'immersion dans ces bains d'une pièce, d'une lame, de nickel fraîchement décapée dans une solution de HCl.

Puis on s'est attaché à se passer de la nécessité d'amorçage, et on a alors trouvé que la température des bains devait être mieux contrôlée. On a ainsi découvert que les bains de métallisation, qui dans l'état de la technique était portés à 85°C, devaient avoir une température comprise entre 50°C et 70°C, de préférence comprise entre 55°C et 65°C.

Pour mieux contrôler cette température au cours de la métallisation, on a en particulier choisi des bains très volumineux par rapport au volume des articles à traiter, de façon à ce que l'immersion de ces articles dans le bain n'en modifie pas trop la température. Une autre solution pourrait de ce point de vue consister à préchauffer les articles à traiter.

Selon l'invention, et pour améliorer davantage la métallisation en se passant de la nécessité d'amorçage et pour mieux activer les matériaux techniques haute température, nous avons mélangé au gaz utilisé pour le plasma (N_2 ou NH_3) un gaz rare inerte tel que le néon, l'hélium ou l'argon. Le gaz inerte est ajouté dans une proportion de 0.1 à 6% en volume ce qui augmente la dissociation de l'azote et/ou de l'ammoniac ou de leurs mélanges en composés réactifs de 7 à 8% en radicaux libres et en espèces ioniques ou atomiques excitées.

Le temps d'activation est de l'ordre de 5 secondes à 5 minutes et la densité de puissance varie entre 0.1 et 1.1 W /cm², de préférence entre 0.3 et 0.7 W/cm². La fréquence de l'activation électromagnétique peut être de l'ordre de 75 Hz jusqu'aux micro-ondes. Le résultat de l'activation est la rupture de liaisons carbone et carbone-hydrogène sur l'article et le greffage de composés azotés NH , NH_2 , N_2^+ , ..., et plus généralement amides, amines, imines ou imides.

La pièce peut alors être plongée dans une solution ionique comportant des sels de palladium (par exemple de $PdCl_2$ ou $PdSO_4 + HCl$), ce qui permet le greffage d'ions palladium. Ce palladium sera ensuite réduit chimiquement

dans un bain contenant un agent réducteur comme l'hypophosphite, le formaldéhyde, ou l'hydrosulfite. Ce greffage suivi par une réduction autorise ensuite, en plongeant la pièce greffée dans un bain de métallisation chimique, de réaliser une première couche de métallisation fine qui sera
5 ensuite complétée pour donner une métallisation épaisse par un dépôt électrochimique, ou galvanique. Une caractéristique du produit résultant est que l'on retrouve par analyse des composés azotés et du palladium à l'interface métal/polymère, la couche de métallisation épaisse ayant
10 préférentiellement une épaisseur comprise entre 0.2 μm et 20 μm .

Selon l'invention, le procédé a été étendu à des matériaux considérés originellement dans la technique comme non métallisables tels que les PBT, PPS, SPS et LCP. Ces matériaux ont finalement pu être métallisés selon le
15 procédé et selon le perfectionnement de l'invention.

En outre, le procédé d'attaque par plasma peut être contrôlé de façon
15 à permettre une métallisation sélective sur un article formé de deux supports plastiques différents, ceci sans étape d'activation entre les deux étapes de moulage. On peut en effet, pour des raisons de métallisation sélective, prévoir d'activer une partie d'un article, de coller ou surmouler sur cette partie
20 activée une autre partie non activée de l'article, et de procéder ensuite à la métallisation de l'ensemble, la métallisation ne se réalisant que sur la partie préparée (comme indiqué dans le brevet US-A-5 407 622). On éviterait ainsi une opération de gravure. Cependant, cette technique qui comporte la manipulation d'une partie activée peut conduire à la désactivation locale de
25 cette partie activée au cours du collage, ou d'un surmoulage sur la partie non activée notamment en présence de polluants et de contaminants comme les graisses et les huiles.

Dans l'invention, on a résolu ce problème en effectuant le collage ou le surmoulage des deux parties préalablement à l'activation, mais en
30 retenant pour ces différentes parties des matériaux plastiques différents. Ensuite, au moment de l'activation par plasma, on modifie les conditions de l'activation pour que seule une des deux parties soit activée. Typiquement, on modifie la durée de l'activation. Par exemple, on la limite à 10 secondes (soit une durée inférieure à 15 secondes), une partie en LCP ou en SPS étant activée en 5 secondes alors que l'autre partie, respectivement en PBT
35 ou en PPS, activable seulement après 60 secondes, n'étant pas activée. En

effet des essais ont été effectués sur une pièce mixte en PBT - SPS et sur une pièce mixte en PPS - LCP. Ils ont permis de déterminer qu'en optimisant les paramètres du plasma (temps et énergie) une réaction différenciée suffisante au greffage est obtenue pour permettre, après l'étape de greffage d'ions palladium, une métallisation sélective par une première couche dans un bain de cuivre chimique auto catalytique avec agents stabilisants. Il apparaît ainsi que le perfectionnement du procédé de l'invention consiste à réaliser une activation différentielle d'un produit bi-matière permettant une métallisation sélective, notamment par une étape de métallisation rapide.

L'invention a donc pour objet un procédé de métallisation d'un article en matière plastique polymère haute température comportant des étapes de nettoyage, d'attaque par plasma, de greffage puis de métallisation par immersion dans un bain de métallisation, pour lequel le bain de métallisation est porté à une température comprise entre 50°C et 70°C.

L'invention a donc aussi pour objet un procédé de métallisation d'un article en matière plastique polymère haute température comportant des étapes de nettoyage, d'attaque par plasma, de greffage puis de métallisation par immersion dans un bain de métallisation, tel que le bain de métallisation est préalablement amorcé.

L'invention a également pour objet un procédé de métallisation d'un article en matière plastique polymère haute température comportant des étapes de nettoyage, d'attaque par plasma, de greffage puis de métallisation par immersion dans un bain de métallisation, pour lequel l'article comporte des parties en des matières plastiques différentes, et tel que les conditions opératoires de ces étapes sont réglées de telle façon que le greffage et ensuite la métallisation soient effectifs sur une de ces parties et pas sur l'autre.

L'invention a pour objet principal une pièce plastique revêtue au moins partiellement d'un dépôt métallique comportant un premier matériau plastique non métallisé,

- un second matériau plastique revêtu au moins en partie par le dépôt métallique, le dépôt métallique comporte à l'interface avec le second matériau des sites d'accrochage comportant des espèces azotées et des espèces palladium, comporte une première couche dite couche initiale ayant une première épaisseur, comporte au moins une deuxième couche dite

couche externe ayant une seconde épaisseur, les premier et second matériaux plastiques étant dépourvus de charges métalliques ou catalytiques.

5 Toujours selon l'invention la pièce est telle que l'interface est constituée sur le second matériau à partir d'une activation plasma d'au moins ce second matériau puis immersion de la pièce dans un bain palladium ionique.

10 Pour réaliser la pièce selon l'invention, l'activation plasma est faite sur les deux matériaux plastiques pendant une durée n'activant que l'un des matériaux plastique.

Selon un mode particulier de l'invention, l'activation plasma active les deux matériaux, une étape de désactivation de l'un des matériaux étant placée entre l'activation et l'immersion, l'étape de désactivation pouvant être une étape d'attente ou de vieillissement.

15 En mode alternatif l'activation plasma est faite sur les deux matériaux, un apport d'oxygène étant effectué par exemple par agitation du bain, barbotage, insufflation d'air ou bullage pendant une étape de dépôt chimique postérieure à l'immersion de la pièce dans le bain palladium ionique pour former la couche initiale sur un seul des matériaux plastiques.

20 Selon l'invention les premier et second matériaux peuvent être choisis parmi les matériaux SPS, LCP, PBT, PPS et leurs différents grades non chargés catalytiquement. Les premier et second matériaux plastiques peuvent former après traitement un couple non-métallisable/métallisable choisi parmi LCP/SPS ; PBT/LCP ; PBT/SPS ; PPS/LCP ; PPS/SPS ;
25 PBT/SPS.

La couche externe peut notamment être réalisée par dépôt électrochimique d'un métal tel que du cuivre ou du nickel.

30 L'épaisseur de la couche initiale peut démarrer à 0.3 μm et aller jusqu'à 20 μm mais est avantageusement comprise entre 0.3 μm et 1.5 μm , la couche externe ayant préférablement une épaisseur comprise entre 4 μm et 30 μm .

La pièce selon l'invention est telle que la force d'adhésion du dépôt sur le second matériau plastique est supérieure à 1 N/mm^2 et en particulier la force d'adhésion du dépôt sur le second matériau plastique peut être
35 supérieure à 2 N/mm^2 .

Toujours selon l'invention la surface du second matériau après arrachage du dépôt présente un spectre d'analyse pourvu au moins de pics correspondants aux espèces azote, de pics correspondants aux espèces palladium et présente un décalage des pics, correspondants aux espèces palladium, spécifique à des liaisons PdN_x.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui suit et à l'examen des figures qui l'accompagnent. Celles-ci ne sont présentées qu'à titre indicatif et nullement limitatif de l'invention. Les figures montrent :

- Figure 1 : l'évolution de la position en énergie du doublet de spin 3d du palladium ;
- Figures 2a, 2b et 2c : un exemple de pièce selon l'invention pour les étapes de moulage et activation ;
- Figure 3: Une vue d'un détail de la pièce selon les figures 2A, 2B, 2C après métallisation ;
- Figure 4: Une représentation du spectre XPS de la surface de l'interface plastique métal d'une pièce selon l'invention ;
- Figure 5: Un premier détail de la représentation de la figure 4 ;
- Figure 6: Un second détail de la représentation de la figure 4 ;
- Figure 7: Une représentation statistique d'un détail du spectre XPS de la surface de l'interface d'un autre type de pièce selon l'invention ;
- Figure 8: Une vue schématique en coupe d'une pièce comportant un matériau plastique unique métallisé selon le procédé de l'invention.

La technique plasma utilisée dans le cadre de l'invention a consisté à créer une différence de potentiel à fréquence élevée dans un gaz sous pression réduite. Différentes espèces sont alors créées, incluant : électrons, ions, atomes et molécules excités ou non, radicaux libres, photons UV et visible.

Dans la pratique les trois fréquences d'excitation utilisées pour créer ce plasma sont dans la gamme des basses fréquences (< 100 Hz) radiofréquences (13.56MHz) et des micro-ondes (430MHz ou 2.45GHz).

Le plasma utilisé est un plasma azoté par exemple de type N₂ ou NH₃ ou N₂+H₂, qui forme à la surface du polymère des groupements de type C-N. Le plasma est par ailleurs un ensemble très réactif qui provoque à la surface du substrat de nombreux effets parmi lesquels:

- le nettoyage de la surface, par l'élimination des contaminants

organiques,

- le décapage, qui enlève les couches superficielles en créant une certaine rugosité à l'échelle nanométrique de la surface du substrat.

De plus les UV du plasma cassent les liaisons C-C et C-H du polymère en laissant donc des radicaux libres réagissant avec d'autres radicaux du gaz ou avec d'autres chaînes macromoléculaires de la surface.

Un effet obtenu dans le cadre de l'invention par l'utilisation d'un plasma azoté est la fonctionnalisation qui est un greffage de fonctions chimiques réalisé avec un plasma de gaz réactif : greffage de fonctions azotées (plasma N_2 , NH_3) à la surface du polymère. Les plasmas azotés N_2 permettent d'obtenir les groupements suivants : amines H_2N-C , imines $N=C$, nitriles $N\equiv C$. Les plasmas NH_3 conduisent eux à la formation de groupements : amines H_2N-C , amides $N-C=O$.

Une deuxième étape pour obtenir un plastique haute température métallisé dans le cadre de l'invention est la métallisation Electroless. La métallisation Electroless est un procédé de dépôt chimique de couches métalliques sur des substrats à partir d'une solution aqueuse, sans utilisation de source de courant extérieure. Il s'agit d'une méthode fonctionnant sans source électrique externe. Les bains ou solutions utilisées afin d'obtenir les dépôts métalliques, sont des solutions industrielles conçues par des sociétés spécialisées. Les bains sont constitués de plusieurs agents, incluant en particulier :

- un sel du métal à déposer : Ni, Cu, Ag, Co;
- un réducteur : hypophosphite de sodium, formaldéhyde;
- un stabilisant;
- un régulateur de pH, et;
- un complexant.

La réaction de dépôt métallique provient d'une réaction d'oxydoréduction entre un ion métallique de l'agent à déposer et le réducteur du système. Afin d'obtenir un dépôt sur la surface de n'importe quel substrat il faut rendre cette surface active donc catalytique pour la réaction rédox afin de permettre une initiation de la réduction des ions métalliques. Si le substrat est non conducteur, cas des polymères, il est nécessaire de produire des sites de nucléation à la surface de celui-ci. Cela est réalisé en fixant un sel d'un métal du groupe VIII (en général du palladium), pour pouvoir initier la

réaction de dépôt. En conséquence une telle approche a été mise en œuvre dans l'invention afin de modifier la surface du substrat par un traitement plasma.

5 Ainsi selon l'invention, en soumettant un substrat notamment un élément de connecteur constitué d'un polymère à un plasma de type N_2 ou NH_3 ou (N_2+H_2) , on forme à sa surface des groupements de type C-N. En immergeant ensuite cet échantillon dans un bain de sel de palladium : $PdCl_2$ ou $PdSO_4$, on crée des liaisons fortes covalentes entre les atomes d'azote et de palladium : C-N-Pd ; la surface est ainsi activée, ce qui permet d'initier la
10 réaction d'oxydo-réduction précédemment décrite. Un premier avantage du procédé de l'invention est que ce traitement simplifié élimine les traitements chimiques de conditionnement des surfaces et le traitement de sensibilisation au chlorure d'étain connu dans l'art antérieur dont la gestion des solutions est difficile et coûteuse.

15 Ce procédé simplifié qui sera décrit ci-après peut être résumé par l'organigramme suivant : dégraissage par solvant, attaque par plasma, activation, rinçage et métallisation.

Comme vu précédemment, afin de modifier la surface des polymères, nous avons utilisé des gaz dits non polymérisables : N_2 , NH_3 , permettant un
20 greffage de fonctions chimiques azotées. Les traitements plasma ont été effectués, à titre non limitatif, en utilisant un réacteur radiofréquence RF de 13,56 MHz à électrodes parallèles en aluminium, opérant en mode capacitif. Le substrat connecteur à traiter est disposé sur une électrode inférieure, la cathode, qui est reliée au générateur RF. L'électrode supérieure, l'anode,
25 reliée à la masse est percée de trous, ce qui permet un écoulement homogène des gaz à l'entrée dans le réacteur. Un système de circulation d'eau refroidit en permanence les deux électrodes, limitant ainsi leur température à 60°C maximum. L'efficacité des traitements plasma dépendant de différents paramètres opératoires, nous nous sommes attachés à faire
30 varier ces paramètres afin d'optimiser les conditions de métallisation:

- Pression du gaz dans le réacteur : 0.12 Pa à 35 Pa;
- Débit du gaz : 10 à 1000 sccm;
- Gaz utilisés : NH_3 , N_2 , (H_2+N_2) comme gaz principal et dans certains cas on a ajouté des gaz rares comme l'Hélium, l'Argon et le Néon ;
- 35 - Durée de traitement : 0.5 s à 10 minutes;

- Puissance : une densité de puissance fournie par le générateur : 0.1 à 1.1 W/cm².

Les bains Electroless les plus communément utilisés industriellement contiennent le sel du métal à déposer, un agent réducteur puissant, un agent complexant de l'ion métallique et un composé stabilisant pour éviter la décomposition de la solution. Dans le cadre de l'invention, nous avons employé deux bains de la société Enthone-OMI. Un premier bain pour effectuer les dépôts de nickel : Enplate Ni426, contient peu de phosphore. Un deuxième bain pour réaliser les dépôts de cuivre : Enplate Cu872.

Pour tous les matériaux qui sont non-conducteurs tels que les polymères, il est nécessaire de rendre la surface catalytiquement active en créant sur celle-ci des sites de nucléation par greffage d'un métal noble, tel que le palladium capable de catalyser la réaction. Nous utilisons ici le palladium car il possède une très forte affinité avec l'azote, préalablement fixé par le traitement plasma.

Nous avons utilisé, pour métalliser les échantillons, trois solutions à savoir :

- un bain de chlorure de palladium contenant entre 0,05g/l et 0,5g/l de PdCl₂ de 1 à 30cm³/l de HCl pur, afin de réaliser l'adsorption du catalyseur (immersion pendant 0.5 à 5 minutes puis rinçage à l'eau pendant environ 30s);

- comme bain réducteur nous avons utilisé un bain d'hypophosphite de sodium fonctionnant entre 50 et 85°C, ou bien un bain de formaldéhyde en milieu sodique, ou bien un bain d'hydrosulfite en milieu alcalin afin de réduire chimiquement le catalyseur greffé à la surface des substrats (immersion pendant 1 min à 10 min). Cette étape est optionnelle et son utilisation est fonction de la stabilité des bains industriels. En effet, la réduction des espèces Pd²⁺ par le réducteur chimique avant l'étape de métallisation permet à cette dernière de démarrer rapidement et d'obtenir des dépôts de qualité ;

- un bain de métallisation contenant le sel de nickel ou le sel de cuivre (immersion pendant une durée variable en fonction de l'épaisseur de métal souhaitée).

Le processus de métallisation Electroless utilisé peut-être résumé comme suit pour un substrat de PBT+30%Fibre de Verre à titre d'exemple:

- Dégraissage : isopropanol aux ultrasons ou dégraissant alcalin
- Plasma RF (0.5s à 10min)
- Immersion dans le bain de PdCl_2
- 5 - Rinçage : eau distillée
- Immersion dans le bain d'hypophosphite ou formaldéhyde
- Immersion dans le bain de métallisation
- Rinçage.

10 Pour le dégraissage des pièces, on place les pièces, par exemple des boîtiers de connecteurs plastiques, dans un bain d'isopropanol aux ultrasons ou bien dans un bain de dégraissant alcalin contenant un tensioactif et de la soude.

15 Les bains contenant l'hypophosphite et le nickel sont chacun portés à une température entre 50 et 65°C. Après le greffage de fonctions azotées sur le polymère : liaisons C-N, on l'active au PdCl_2 en lui attachant des germes de Palladium. Le palladium possédant une grande affinité pour l'azote, on crée des liaisons de type C-N-Pd, le palladium ainsi fixé étant à l'état Pd(II). Pour être actif, le palladium doit être à l'état Pd(0). Ceci est réalisé en soumettant les substrats greffés à l'action directe d'un réducteur (immersion dans un bain d'hypophosphite) ou à l'action du bain de métallisation lui-même (bain qui contient de l'hypophosphite).

20 On a analysé ensuite les surfaces ainsi préparées. Pour caractériser la surface des isolants, notamment la surface des polymères, une technique possible est la spectrométrie photoélectrique induite par les rayons X : XPS. L'intérêt de cette méthode réside dans sa capacité à mettre en évidence la présence de certaines liaisons chimiques de surface. Une autre méthode de test telle que l'analyse spectrométrie de masse inorganique (abréviation Anglophone SIMS) permet de caractériser les pics correspondants aux espèces chimiques existant en surface du matériau.

30 On a également mesuré la mouillabilité des articles à l'aide d'un appareil Digidrop de GBX Scientific Instruments comportant une caméra, un système d'analyse et de traitement d'images associé à un logiciel permettant d'effectuer des mesures automatiques d'angle de contact.

35 On a encore effectué des test d'adhérence par arrachage d'une bande adhésive, dit communément Scotch test (Scotch est une marque déposée

par 3M) le ruban adhésif utilisé est le 3M Type 250. Ce test consiste à faire des incisions croisées séparées (quadrillage) sur le dépôt de métallisation. Ces incisions doivent être assez profondes pour atteindre le substrat. On fait ensuite fortement adhérer un ruban adhésif sur la surface incisée. Après 3 minutes d'attente, on effectue un arrachement du ruban adhésif de façon très rapide, sans temps d'arrêt. En général, on effectue l'essai sous un angle de 180°. On examine ensuite la partie entaillée du revêtement soumis au test. Une classification normalisée en six catégories est utilisée pour estimer l'adhésion du dépôt sur le substrat.

On peut aussi procéder à un test d'arrachement par traction. Lors de ce test, l'adhésion est mesurée par la force de traction qu'il est nécessaire d'exercer sur le dépôt, perpendiculairement au plan de l'interface, pour l'arracher de son substrat. Un plot cylindrique en aluminium est collé au revêtement grâce à un adhésif de type cyanoacrylate. Le substrat étant immobilisé, le plot est arraché en utilisant une machine de traction qui enregistre la force maximale nécessaire pour détacher un disque de revêtement. Le rapport entre cette force maximale et la surface du plot est souvent utilisé pour caractériser l'adhésion :

Il est nécessaire d'attendre 24 heures de séchage à température ambiante avant de procéder à l'essai de traction.

Les substrats étudiés sont des pièces pour usage en connectique ou circuits de type MID (molded interconnect devices ou dispositifs d'interconnexion moulés). Ce sont par exemple des boîtiers de connecteur revêtus d'une couche de métal par exemple formant des pistes conductrices disjointes permettant le transport de l'électricité ou bien constituant un blindage électromagnétique. Cette couche de métal ne doit pas s'altérer, ni se décoller à la suite de contraintes industrielles ou environnementales telles que rencontrées dans l'automobile par exemple. Les pièces métallisées doivent notamment supporter des contraintes électriques importantes sans endommagement de la surface du substrat. La résistance aux contraintes électriques est mesurée par des essais de chocs thermiques. Ces essais sont de deux types : chocs thermiques classiques ou chocs thermiques cycliques. Ces chocs thermiques permettent de vérifier la capacité du dépôt à supporter des variations thermiques importantes et par conséquent des chocs électriques qui engendrent une élévation de la température au niveau

du métal conducteur. En vérifiant la tenue du dépôt métallique sur le substrat à la suite d'un choc thermique, on peut valider la résistance de l'échantillon aux chocs électriques.

5 Dans le cadre de la fabrication des composants électroniques, les matériaux pour connecteurs sur lesquels du nickel et du cuivre doivent être déposés pour réaliser des pistes conductrices, sont par exemple les suivants:

- PBT + 30% fibres de verre (polybutylène téréphthalate), appelé industriellement Pocan;
- 10 - LCP (polymère à cristaux liquides), appelé industriellement Vectra;
- SPS + 30% fibres de verre, appelé industriellement Questa;
- PPS sulfure de polyphénylène +40% fibre de verre (par exemple le produit RYTON de la société Chevron Phillips).

15 Nous avons donc étudié chacun des paramètres du traitement plasma : le temps de traitement, la puissance du générateur, le débit et la pression du gaz. Afin d'optimiser les paramètres du plasma, nous avons caractérisé la surface de chacun des échantillons traités par mesure de l'angle de mouillage et par analyse XPS.

20 **Substrats de PBT chargés 30% fibres de verre**

Nous avons étudié l'influence du temps de traitement, de la puissance, du débit et de la pression du gaz. Nous nous sommes également intéressés à l'influence de la nature du gaz : NH_3 ou N_2 et leurs mélanges avec un gaz rare qui est le néon .

25 On a effectué une mesure de l'angle de mouillage pour chaque connecteur traité. Les résultats de ces mesures nous permettent de cerner l'évolution de l'angle de mouillage en fonction du paramètre étudié.

La valeur de l'angle de mouillage pour un échantillon de PBT chargé de 30% de fibres de verre non traité est de $83,6^\circ$. Un traitement de 180 s à 30 240s s'est avéré idéal, et baisse la valeur de l'angle d'environ de 10° .

A titre d'exemple les paramètres d'un traitement (T1) permettant d'initier un dépôt métallique sur l'échantillon sont pour ce type de polymères :

- Temps de traitement : 240 secondes
- Type de gaz : N_2 (95%) + Ne (5%)
- 35 - Puissance 0.2 à 0.3 W/cm²

- Débit : 350 sccm (ml/min)

- Pression : 25 Pa

Un deuxième traitement (T2) avec un autre gaz permet aussi l'initiation d'un dépôt métallique :

- 5 - Temps de traitement : 300 secondes
- Type de gaz : N₂ (90%) + H₂ (10%)
- Puissance 0.8 à 0.9 W/cm²
- Débit : 350 sccm (ml/min)
- Pression : 25 Pa

10 En conclusion, les paramètres du traitement plasma, pression et débit, le temps de traitement et la puissance délivrée par le générateur sont optimisés en fonction du gaz employé (NH₃ ou N₂) pour le traitement, mais aussi en fonction du gaz rare utilisé. Un gaz rare favorise la dissociation donc

15 nécessite moins de puissance délivrée. Par contre l'utilisation d'un mélange azote et hydrogène nécessitent plus de puissance et plus de temps de traitement pour assurer le greffage.

 L'analyse XPS des échantillons de pièces, permet de savoir comment la surface du polymère a été modifiée. Pour chaque traitement plasma nous avons analysé deux échantillons représentatifs de connecteurs en PBT.

20 Chaque connecteur est immergé pendant 4 minutes dans le bain de PdCl₂ puis rincé à l'eau. Sachant l'affinité du palladium vis à vis des fonctions azotées préalablement fixées sur la surface du polymère nous devrions trouver en analysant la surface de l'échantillon par XPS des traces de palladium. Le calcul des proportions de chacun des atomes présents à la

25 surface des échantillons est réalisé. Nous avons regroupé les résultats des analyses dans le tableau ci-dessous. Les valeurs données correspondent à des pourcentages atomiques.

Echantillons	%C	%O	%N	%Pd	%Cl
PBT avec traitement T1	67	23	5.8	3	1.2
PBT avec traitement T2	67.9	23.0	3.6	3.2	0.5

30 Nous remarquons que le traitement T1 greffe plus d'azote que le traitement T2 mais que le taux de palladium greffé reste équivalent.

Substrats de LCP

Dans une seconde étape, nous avons réalisé des mesures identiques sur un autre polymère: le LCP, après différents traitements plasma . les connecteurs fabriqués avec ce plastique sont destinés à des applications très hautes températures (fonctionnement continu à 190°C et soudure à 245 °C). Nous avons caractérisé les surfaces des échantillons traités.

Nous avons réalisé des relevés des angles de mouillage pour les différents traitements effectués. Ceci nous a permis de d'évaluer l'influence des paramètres expérimentaux sur la mouillabilité du substrat.

La valeur de l'angle de mouillage pour un échantillon de LCP non traité est de 78,8. Après un traitement de 15 secondes, l'angle de mouillage décroît de façon importante jusqu'à 40.2°. A partir de 30s l'angle de mouillage tend vers un plateau, avec des valeurs d'angles de mouillage moyens d'environ 12°. Pour des temps de traitement supérieurs à 240 secondes, le polymère risque de se détériorer

Le LCP étant sensible au traitement, des temps courts sont nécessaires contrairement au PBT.

En variante les paramètres débit et pression, nature du gaz, temps de traitement et puissance, il est possible de réaliser le traitement plasma pour le LCP.

A titre d'exemple les paramètres d'un traitement du LCP (T3) permettant d'initier un dépôt métallique sur l'échantillon adhérent sont pour ce type de polymère:

- Temps de traitement : 20 secondes
- Type de gaz : N2 (96%) + Ar (4%)
- Puissance 0.15 à 0.20 W/cm2
- Débit : 200 sccm (ml/min)
- Pression : 22 Pa

Un deuxième traitement pour le LCP (T4) avec un autre gaz permet aussi l'initiation d'un dépôt métallique :

- Temps de traitement : 35 secondes
- Type de gaz : NH3
- Puissance 0.2 à 0.25 W/cm2
- Débit : 50 sccm (ml/min)
- Pression : 25 Pa

L'analyse de surface de ces échantillons par XPS montre, qu'après immersion de un bain de palladium ionique, un bain de réduction à base de formaldéhyde en milieu sodique, nous avons la composition atomique de surface suivante :

5

Echantillons	%C	%O	%N	%Pd	%Cl
LCP avec traitement T3	66.5	21.7	7.2	3.4	1.2
LCP avec traitement T4	67.1	22.4	6.7	2.9	0.9

Le traitement T4 greffe moins d'azote et moins de palladium que T3, mais il est suffisant pour déclencher un dépôt métallique adhérent sur les connecteurs en LCP.

10

Après avoir optimisé les paramètres du plasma permettant d'obtenir une modification de l'état de surface, il est important valider que le substrat modifié se métallise correctement et d'une manière reproductible, notamment par une métallisation Electroless au nickel. Dans un premier temps nous avons utilisé le bain nickel de la société Enthone. Pour optimiser la métallisation du substrat avec ce bain nous avons réalisé quelques études préalables. Ces études ont été menées dans le but d'obtenir une métallisation homogène et reproductible du substrat modifié. Pour cela nous avons étudié l'influence :

- de la composition du bain Enthone (proportions des différents constituants, pH de la solution au départ et en cours du dépôt)
- du nettoyage des substrats.
- des temps de traitements des différentes étapes du procédé.

A la suite de ces études, nous avons procédé à des essais de qualification et de quantification de l'adhésion du métal sur le substrat en utilisant le scotch test et des tests d'arrachement puis des essais de chocs thermiques sur plusieurs échantillons, traités plasma dans les conditions opératoires préalablement définies (T1 à T4),

Nous avons ainsi employé deux bains de métallisation Enthone de composition différente c'est à dire n'ayant pas les mêmes proportions des solutions A, B à mélanger.

30

	Bain Plastique	Bain Standard
Solution A	50 cm ³ /l	100 cm ³ /l
Solution B	50 cm ³ /l	100 cm ³ /l
Eau distillée	900 cm ³ /l	800 cm ³ /l

Pour chaque type de bain nous avons réalisé des solutions à différents pH:

	Bain plastique	Bain standard
PH	5.4	5.4
	6.2	6.0
	6.4	6.2

5 Visuellement, tous les échantillons sont métallisés de façon homogène sur toute leur surface, aucune cloque n'est apparue.

Le bain standard permet une vitesse de dépôt plus élevée que le bain plastique : Le pH joue un rôle important sur la vitesse du dépôt : Lorsque le pH passe de 5.4 à 6.2 en bain standard la vitesse de dépôt augmente de 20% . Plus le pH est élevé et plus la vitesse du dépôt est importante. En augmentant davantage le pH à des valeurs supérieures à 8, Il est ainsi possible de déposer jusqu'à 20 µm de dépôt métallique en moins d'une heure. L'adhésion du dépôt reste très bonne et aucune cloque n'apparaît. Plusieurs bains industriels ont été testés, par exemple celui de MacDermid-
10 FRAPPAZ Europlate Ni 810 contenant un taux de phosphore plus élevé que celui d'Enthone, donc possédant une meilleure résistance à la corrosion, des résultats similaires ont été obtenus.

Pour améliorer davantage le procédé, plusieurs méthodes de nettoyage de la surface des échantillons ont été testées :

- 20 - Décapage par traitement sous plasma O₂ ;
- Nettoyage alcalin dans une solution concentrée de NaOH, suivi d'une neutralisation par une solution acide (immersion dans une solution d'acide acétique) puis rinçage à l'eau ;
- Nettoyage classique à l'isopropanol et immersion dans le bain aux
25 ultrasons.

Nous avons mené en parallèle les 3 types de nettoyage afin de comparer leur efficacité sur le PBT et le LCP.

Aucune différence notable dans la qualité des dépôts obtenues avec les différents traitements de surface n'a pu être mise en évidence.

L'amorçage de la métallisation dans le bain Electroless est une étape optionnelle pour l'invention. Il est possible d'amorcer les bains de façon à
5 permettre à la métallisation du substrat traité de s'initier dans la solution.

Selon certains essais, plusieurs échantillons plongés dans un bain non amorcé n'ont pas été métallisés correctement, une zone plus ou moins importante, pouvant représenter dans certains cas 90% de la surface de l'échantillon, présentait une absence de nickel. ce problème a été envisagé
10 pour l'ensemble de bains testés du nickel chimique ou du cuivre chimique. Une première résolution de ce problème a consisté en une immersion dans la solution d'une lame de nickel fraîchement décapée dans une solution de HCl. Dans ces conditions, la présence d'une importante surface catalytique dans le bain permet le déclenchement de la réaction d'oxydo-réduction
15 puisque le bain se met automatiquement au potentiel redox convenable pour la réaction. Ceci se manifeste par un dégagement gazeux d'hydrogène sur le substrat. Les métallisations effectuées à la suite d'un amorçage du bain, ont permis d'obtenir une métallisation homogène des échantillons et une reproductibilité de 100%.

Il a été vérifié l'importance des temps d'immersion dans les différents
20 bains du processus de métallisation Electroless pour la qualité du dépôt.

En réalisant des essais pour différents temps d'immersion dans l'hypophosphite, et le formaldéhyde nous avons vérifié l'influence de ce traitement sur le temps d'amorçage du dépôt du nickel. On s'est aperçu
25 également que la nature du polymère avait une influence très importante sur la métallisation finale du substrat.

- pour le LCP, le temps minimum d'immersion est de 20 secondes, pour des temps inférieurs le substrat est métallisé de façon non homogène ;
- pour le PBT, le temps minimum d'immersion est de 60 secondes, en
30 dessous de ce temps quelques échantillons se sont mal métallisés.

Cette contrainte pourra également être utilisée pour la métallisation sélective d'articles bi-composant, en limitant, en plus éventuellement des autres choix, la durée de métallisation à une durée intermédiaire entre ces deux durées différentes.

La figure 1 montre l'évolution de la position en énergie du doublet de
35

spin 3d du palladium en fonction du temps d'immersion dans le bain de d'hypophosphite des pièces de connecteurs de PBT sur lesquels les ions Pd^{2+} ont été chimisorbés. Au temps zéro, le palladium est présent sous la forme Pd^{2+} et la position en énergie du pic Pd 3d 5/2 est à 337.9eV. Au fur et à mesure que le temps d'immersion dans H_2PO_2^- augmente, la position en énergie de ce pic se déplace vers les énergies de liaison plus faibles ce qui correspond à une réduction de Pd^{2+} en Pd (0) métallique. La position en énergie du pic Pd 3d 5/2 du palladium métallique se situe à 335.8eV, valeur atteinte après 15 minutes d'immersion du PBT dans H_2PO_2^- . Le tableau comparatif suivant fournit pour le Vectra et pour le PBT les positions en énergie du pic Pd 3d5/2 pour différents temps d'immersion dans H_2PO_2^- . Il met en évidence l'influence du substrat sur la vitesse de réduction de Pd^{2+} et montre que le Vectra est plus actif que le PBT puisque au bout de 3 minutes une fraction importante de Pd^{2+} est réduite en Pd (0), le maximum de l'enveloppe du pic étant déplacé de 0,9eV.

Si l'on respecte les paramètres ci-dessous de façon systématique, on obtient une métallisation correcte et ceci avec une reproductibilité de 100%. En conclusion, il faut utiliser un bain avec une température d'utilisation de l'ordre de 60°C, idéalement de 62°C à 63°C, l'amorçage doit de préférence être réalisé, le temps d'immersion dans le bain de PdCl_2 est de 2 minutes minimum ; dans le bain de H_2PO_2^- pour le LCP : 20 s, pour le PBT : 60 s. Ce mode de différenciation permet aussi, en choisissant par exemple 40 sec, de séparer les métallisations sur diverses parties d'un même article en des matériaux plastiques différents.

Nous avons ensuite réalisé l'adhésion des dépôts métalliques sur les différents substrats plastiques hautes température. Les dépôts ont été effectués sur des substrats de PBT et de LCP, SPS et PPS sur lesquels nous avons procédé à un traitement de surface selon les conditions optimales déterminées et déjà mentionnés :

Ce traitement a permis de réaliser une métallisation Electroless au nickel en tenant compte des indications ci-dessus. Plusieurs dépôts ont été réalisés les uns à la suite des autres sur les substrats traités de façon à reproduire la structure des composants électroniques. Nous avons réalisé des dépôts chimiques, par voie Electroless, puis des dépôts électrochimiques. Les dépôts réalisés sont en nickel ou en cuivre ; il s'agit

des métaux utilisés en connectique pour la fabrication des composants électroniques, car ils sont très conducteurs.

Les échantillons ainsi métallisés ont été soumis aux essais d'adhésion : Scotch test, test d'arrachement et chocs thermiques.

5 Le test d'arrachement permet de comparer les contraintes d'adhésion mesurées sur chaque échantillon avec la contrainte d'adhésion donnée par les standards industriels qui imposent que le dépôt résiste à une contrainte d'adhésion minimum de $1,2\text{N/mm}^2$ pour une application en connectique.

10 Pour étudier l'adhésion des couches métalliques sur le PBT nous avons analysé l'influence du type de gaz utilisé lors du traitement plasma, puis l'influence de l'épaisseur du nickel chimique déposé en première couche, et également l'influence du type de couche de cuivre.

Voici quelques exemples des essais réalisés sur les des matériaux de connecteurs:

15

TYPE 1	TYPE 2	TYPE 3
Ni électro		
Ni chimique	Ni électro	Ni électro
Cu chimique	Cu électro	Cu électro
Ni chimique	Ni chimique	Ni chimique
PBT et plasma NH_3	PBT et plasma N_2	PBT et plasma NH_3

On a préparé les échantillons du premier type de la manière suivante:

- Flash de nickel chimique de $0,3\mu\text{m}$
- Dépôt de cuivre chimique de $6,5\mu\text{m}$
- 20 - Couche de nickel chimique de $0,25\mu\text{m}$ (protection contre l'oxydation du cuivre)
- Rechargement en nickel électrochimique de $5,2\mu\text{m}$ pour obtenir une épaisseur finale de $12,25\mu\text{m}$.

25 On a préparé les échantillons du deuxième type de la manière suivante:

- Dépôt de nickel chimique de $0,87\mu\text{m}$ à $4,58\mu\text{m}$
- Dépôt de cuivre électrochimique de $6\mu\text{m}$ à $9\mu\text{m}$
- Rechargement de nickel électrochimique de $5,2\mu\text{m}$ pour obtenir une épaisseur finale comprise entre $12\mu\text{m}$ et $16\mu\text{m}$.

On a préparé les échantillons du troisième type de la manière suivante:

- Dépôt de nickel chimique de 0,3µm à 4,6µm
- Dépôt de cuivre électrochimique de 6µm à 15µm
- 5 - Rechargement en nickel électrochimique de 5,2µm pour obtenir une épaisseur finale entre 11 µm et 20 µm.

Nous avons effectué le test d'arrachement sur l'ensemble des échantillons.

- Tous les échantillons ont présenté des résultats satisfaisants sur l'ensemble des tests réalisés, les contraintes d'arrachement étant supérieures à la contrainte minimum acceptée pour ce genre de pièces.

- Les résultats regroupés dans les tableaux suivant, tableau 1 premier type, tableau 2 deuxième type, et tableau 3 troisième type, montrent des valeurs de contraintes d'adhésion supérieures à la norme quelle que soit l'épaisseur initiale de nickel et quelle que soit l'épaisseur de cuivre électrochimique rajoutée. Les contraintes d'adhésion les plus faibles sont observées pour les épaisseurs totales les plus élevées en effet plus l'épaisseur déposée est importante plus les contraintes internes sont nombreuses et plus le dépôt est sollicité avec des risques de rupture cohésive.

Tableau 1

TYPE 1									
Substrat	Plasma NH ₃	Nickel chimique (µm)	Cuivre Chimique (µm)	Nickel Chimique (µm)	Nickel Electro Chimique (µm)	Epaisseur totale (µm)	ASTM D 5179 Test Adhésion (N/mm ²)	ISO 2409 Scotch test (Tenue en %)	DIN 53496 Test Choc Thermique
PBT	200sccm, 25 Pa, 180W, 90 secondes	0.3	6.5	0.25	5.2	12.25	> 3,1	100	Résiste à 100%
LCP		0.3	6.5	0.25	5.2	12.25	> 1.2	95	Résiste à 100%
SPS		0.3	6.5	0.25	5.2	12.25	> 1.8	100	Résiste à 100%

Tableau 2

TYPE 2								
Substrat	Plasma N ₂ +Ne	Nickel chimique (μm)	Cuivre Electro chimique (μm)	Nickel Electro chimique (μm)	Epaisseur Totale (μm)	ASTM D 5179 test Adhésion (N/mm ²)	ISO 2409 Scotch test (Tenue en %)	DIN 53496 Test Choc Thermique
PBT	200sccm, 25 Pa, 180W, 90 secondes	0.87	9	5.2	15.07	> 2.6	100	Résiste à 100%
PBT		4.58	6	5.2	15.78	> 2.4	100	Résiste à 100%
LCP		0.87	9	5.2	15.07	> 1.2	100	Résiste à 100%
LCP		4.58	6	5.2	15.78	> 1.1	90	Résiste à 95%

Tableau 3

TYPE 3								
Substrat	Plasma NH ₃	Nickel chimique (μm)	Cuivre Electro chimique (μm)	Nickel Electro chimique (μm)	Epaisseur totale (μm)	ASTM D 5179 test Adhésion (N/mm ²)	ISO 2409 Scotch test (Tenue en %)	DIN 53496 Test Choc Thermique
PBT	200sccm, 25 Pa, 180W, 90 secondes	0.35	15	5.2	20.55	> 2.1	100	Résiste à 100%
PBT		1.5	10	5.2	16.7	> 2.3	100	Résiste à 100%
PBT		4.6	6	5.2	15.8	> 2.45	100	Résiste à 100%
SPS		0.35	15	5.2	20.55	> 2.05	100	Résiste à 95%
SPS		1.5	10	5.2	16.7	> 1.9	100	Résiste à 100%
SPS		4.57	6	5.2	15.77	> 1.7	100	Résiste à 100%

Pour chaque échantillon, on observe que l'épaisseur initiale de nickel n'influence pas la valeur de la contrainte maximale d'adhésion dans des proportions importantes. Les essais au Scotch test et les chocs thermiques présentent des résultats similaires, positifs, qui confirment les résultats
5 précédents et confirment que le procédé selon l'invention crée un véritable greffage de sites d'accrochage pour le métal sur le substrat plastique.

De même si l'on considère une épaisseur de cuivre électrochimique de $6\mu\text{m}$, on observe que l'épaisseur initiale de nickel n'influence pas la valeur de la contrainte maximale d'adhésion.

10 On a procédé à des activations répétées, avant métallisation, selon des cycles, chaque cycle comportant une soumission de l'article pendant 60 secondes (ou autre durée) à un plasma choisi parmi ceux décrits précédemment, une immersion ionique de greffage au palladium pendant 2 minutes (ou autre durée), et une immersion de 3 minutes (ou autre durée)
15 dans un bain d'hypophosphite. On peut obtenir alors des résultats différents, selon la nature des opérations suivantes, et selon les matériaux à métalliser.

D'autre part, pour des pièces en deux parties réalisée avec un surmoulage d'un premier matériau plastique par un second matériau plastique, et du fait que le surmoulage est fait en deux fois, l'influence du
20 temps d'attente après l'activation et avant le greffage du palladium a été considérée. En effet, les parties moulées sont moulées dans un premier atelier d'une usine, activées dans un autre atelier de l'usine, et retournées au premier atelier en vue du surmoulage.

On a étudié dans l'invention les effets de l'attente avant greffage qui
25 résultait d'un tel procédé industriel. Il a été établi qu'après quinze jours, des échantillons en LCP étaient complètement désactivés, que des échantillons en PBT étaient désactivés à 50% mais que des échantillons en SPS subissaient avec succès la métallisation. Cette perte d'activation permet de faire des produits bi matériaux LCP - SPS par exemple, entièrement activés,
30 d'attendre 15 jours (ou autre durée), et de métalliser l'ensemble. On obtient ainsi une métallisation sélective des parties en SPS. La forme de la structure mécanique suffit à séparer les zones métallisées en SPS des zones non métallisées en LCP.

De même l'influence du temps de métallisation et de l'agitation du bain
35 de métallisation permet de différencier une métallisation, en comparant du

PPS et du LCP, au moment de la métallisation dans un bain avec agitation, on remarque que le PPS demande 120 secondes de métallisation, alors que le LCP réagit au bain de métallisation au bout de 5 à 10 secondes. Ainsi selon un mode de réalisation de l'invention des échantillons mixtes PPS – LCP sont activés, plongés dans le bain de métallisation pendant 15 secondes au plus, et retirés du bain pour qu'au final seul le LCP soit métallisé. Là aussi, la structure mécanique suffit à séparer les zones métallisées des zones non métallisées sans utiliser de matériau muni de charges catalytiques ni comportant de précurseur de métallisation.

Dans le cas où l'agitation d'un bain de métallisation est arrêtée, les métallisations du PPS et du LCP sont immédiates. En pratique, l'agitation du bain freine la métallisation du PPS si la vitesse de l'agitateur est supérieure à 500 tours par minutes. Ceci est dû au fait que l'agitation introduit de l'oxygène dans la solution de métallisation. Or l'oxygène est un poison pour les noyaux catalytiques à la surface de l'article en matière plastique. Un excès d'oxygène désactive la métallisation du plastique le palladium étant alors empoisonné ou oxydé. Ceci se produit pour le PPS, et moins pour le LCP comportant un excès de sites catalytiques.

L'excès d'air peut toutefois ralentir la métallisation du LCP. En remplaçant l'oxygène par de l'azote, la métallisation des deux articles se produit alors sans difficultés.

Le bain de métallisation utilisé est par exemple un bain ENPLATE NI 426 de la société Enthone OMI.

Donc en sus de la durée, dans ce cas on dispose d'un paramètre relatif à la vitesse d'agitation et ou à la température du bain pour favoriser la métallisation sélective.

En conséquence, en utilisant des matériaux polymères haute température différents, par exemple du PBT ou du PPS comme matériau non métallisable en commun avec du SPS ou du LCP comme matériaux métallisables l'invention permet de constituer des articles de type Molded Interconnect Devices (ou dispositifs d'interconnexion moulés). Les formes en surface des parties des articles dans ces différents matériaux représentent respectivement les zones à ne pas métalliser et à métalliser.

Les paramètres de sélectivité de la métallisation différentielle sont, pris certains ensemble en combinaison, ou séparément, :

- la nature du plasma d'activation,
- la réalisation d'un ou de plusieurs cycle d'activation avant greffage,
- la durée d'attente après activation et avant greffage,
- la durée de métallisation,
- 5 - le taux d'agitation du bain de métallisation,
- la température du bain de métallisation,
- la nature du métal de la métallisation (nickel, ou cuivre).

Tous ces paramètres peuvent être adaptés en fonction de la nature des matériaux polymères bi-composants haute température retenus et du type de métallisation recherché. Ces procédés sont en outre compatibles, dans les mêmes conditions que précédemment, avec des techniques de surmoulage suivies de métallisation ultérieure.

Un exemple de réalisation d'un article bi-matériaux métallisé est schématiquement représenté en figures 2A, 2B, 2C, le premier matériau 1 devant être métallisé est moulé en premier lieu, le second matériau 2 qui ne devra pas réagir à la métallisation est surmoulé sur le premier laissant des zones 3 du premier matériau apparentes. L'ensemble est ensuite activé par le plasma azoté créant une surface pourvue de sites activés.

En figure 3, est représentée une coupe partielle d'une zone de métallisation sélective avec deux couches métalliques 5, 6 dont certaines zones ont été supprimées de façon à permettre l'analyse de l'interface plastique métal 4.

La figure 4 montre la courbe du spectre général par spectrométrie des photo électrons (procédé d'analyse ESCA ou XPS) après métallisation Plasma NH₃, 200sccm, 20Pa, 200W, 40s d'un substrat LCP. Ce spectre général présente plusieurs pics dont le pic 8 représentatif de la présence d'espèces azotées, les pics 7 et 9 étant respectivement représentatifs d'espèces carbone et oxygène.

Un détail de la courbe en figure 5 centré sur le pic 8 permet de caractériser trois sous pics 10, 11, 12 qui découlent de l'activation plasma azoté.

En figure 6, est visible un détail centré sur la zone d'énergie du palladium d'une courbe obtenue sur substrat PPS par le procédé de métallisation selon l'invention. Ce détail permet de déterminer deux pics 13, 14 communs au palladium qui selon une analyse statistique représentée en

figure 7 montrent un décalage représentatif de liaisons Palladium/Azote obtenues grâce au procédé selon l'invention.

La figure 8 représente une vue schématique d'une pièce réalisée par le procédé selon l'invention pour laquelle un matériau plastique 20 a été métallisée. Cette pièce 20 est par exemple un demi-boîtier comportant un bandeau 26, un tour extérieur 27, un ou plusieurs plot de fixation 28 une paroi interne 29, une surface externe 30, une surface interne 31.

Ce boîtier comporte des zones métallisées 21, 22, 23a à 23c, 24, 25, 32, la zone 21 formant une partie de blindage, les zones 24 des pistes métallisées de connexion, les zones 23a à 23c des plots de connexion internes reliés au blindage 21 par des trous de traversée métallisées 22, ces plots de connexion internes permettant de réaliser des points de masse ou des plots d'évacuation de chaleur, la zone 25 prolongeant pour sa part la zone 21 pour constituer un point de raccordement de masse externe.

Pour réaliser cette pièce, le boîtier, par exemple moulé en un matériau tel que le PBT, est préalablement revêtu, sur des zones ne devant pas être métallisées telles que le bandeau 26 et le tour extérieur 27, par un ou des éléments de masquage tels que connus dans l'art antérieur puis disposé dans l'enceinte d'activation plasma. Grâce au procédé selon l'invention même des zones cachées telles que les trous de traversée sont activées et peuvent, lors de l'immersion dans le bain palladium, subir le greffage du palladium et la constitution de liaisons palladium-azote et constituer des sites d'accrochage pour la métallisation.

La pièce est alors plongée dans le bain ou les bains successifs de métallisation proprement dite pour obtenir les couches métallisées telles que décrites précédemment selon des épaisseurs compatibles avec la fonction de blindage ou la fonction de conduction de courant désirée.

Afin de limiter la complexité de l'opération de masquage, il est possible de métalliser de façon uniforme la face interne 31, une étape supplémentaire de structuration laser permet alors de réaliser les pistes 24 et de séparer les plots 23a à 23c sur cette face interne 31.

Ainsi le procédé et les pièces obtenues par ce procédé peuvent être réalisées de façon souple et dans un temps inférieur aux procédés de l'art antérieur et dans des matériaux dits haute température adaptés à une utilisation industrielle à fort contenu technique.

REVENDECATIONS

1 - Pièce plastique revêtue au moins partiellement d'un dépôt métallique comportant :

- 5 - un premier matériau plastique non métallisé (2),
 - un second matériau plastique (1) revêtu au moins en partie par le dépôt métallique,

 caractérisée en ce que :

- 10 - le dépôt métallique comporte à l'interface (4) avec le second matériau des sites d'accrochage comportant des espèces azotées et des espèces palladium, comporte une première couche (5) dite couche initiale ayant une première épaisseur, comporte au moins une deuxième couche (6) dite couche externe ayant une seconde épaisseur,

- 15 - les premier et second matériaux plastiques étant dépourvus de charges métalliques ou catalytiques.

2 - Pièce selon la revendication 1 caractérisée en ce que l'interface est constituée sur le second matériau à partir d'une activation plasma d'au moins ce second matériau puis immersion de la pièce dans un bain palladium ionique.

- 20 3 - Pièce selon la revendication 2 caractérisée en ce que l'activation plasma est faite sur les deux matériaux plastiques pendant une durée n'activant que l'un des matériaux plastique.

- 25 4 - Pièce selon la revendication 3 caractérisée en ce que l'activation plasma active les deux matériaux, une étape de désactivation de l'un des matériaux étant placée entre l'activation et l'immersion.

5 - Pièce selon la revendication 4 caractérisée en ce que l'étape de désactivation est une étape d'attente ou de vieillissement.

- 30 6 - Pièce selon la revendication 2 caractérisée en ce que l'activation plasma est faite sur les deux matériaux, un apport d'oxygène étant effectué pendant une étape de dépôt chimique postérieure à l'immersion de la pièce dans le bain palladium ionique pour former la couche initiale sur un seul des matériaux plastiques.

- 35 7 - Pièce selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que les premier et second matériaux sont choisis parmi les matériaux SPS, LCP, PBT, PPS et leurs différents grades non chargés

catalytiquement.

8 - Pièce selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que les premier et second matériaux plastiques forment après traitement un couple non-métallisable/métallisable choisi parmi
5 LCP/SPS ; PBT/LCP ; PBT/SPS ; PPS/LCP ; PPS/SPS ; PBT/SPS.

9 - Pièce selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que la couche externe est réalisée par dépôt électrochimique d'un métal tel que du cuivre, du nickel.

10 - Pièce selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que l'épaisseur de la couche initiale est comprise entre 0.3 μm et 1.5 μm et en ce que la couche externe a une épaisseur comprise entre 4 μm et 30 μm .

11 - Pièce selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que la force d'adhésion du dépôt sur le second matériau
15 plastique est supérieure à 1 N/mm^2 .

12 - Pièce selon la revendication 11 caractérisée en ce que la force d'adhésion du dépôt sur le second matériau plastique est supérieure à 2 N/mm^2 .

13 - Pièce selon l'une quelconque des revendications précédentes
20 caractérisée en ce que la surface du second matériau après arrachage du dépôt présente un spectre d'analyse pourvu au moins de pics (8, 10, 11, 12) correspondants aux espèces azote, de pics (13, 14) correspondants aux espèces palladium et présente un décalage des pics (13, 14), correspondants aux espèces palladium, spécifique à des liaisons PdN_x .

1/7

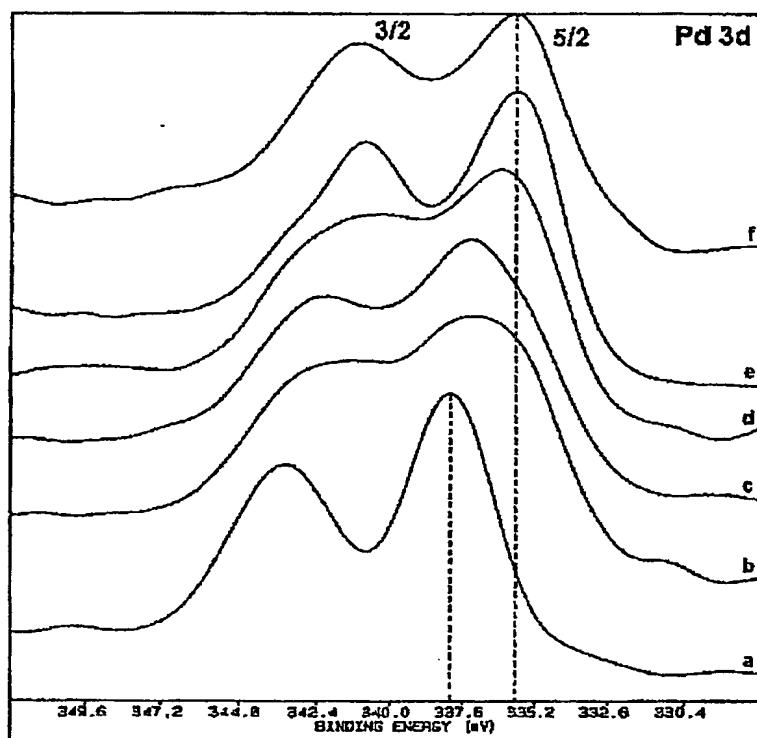
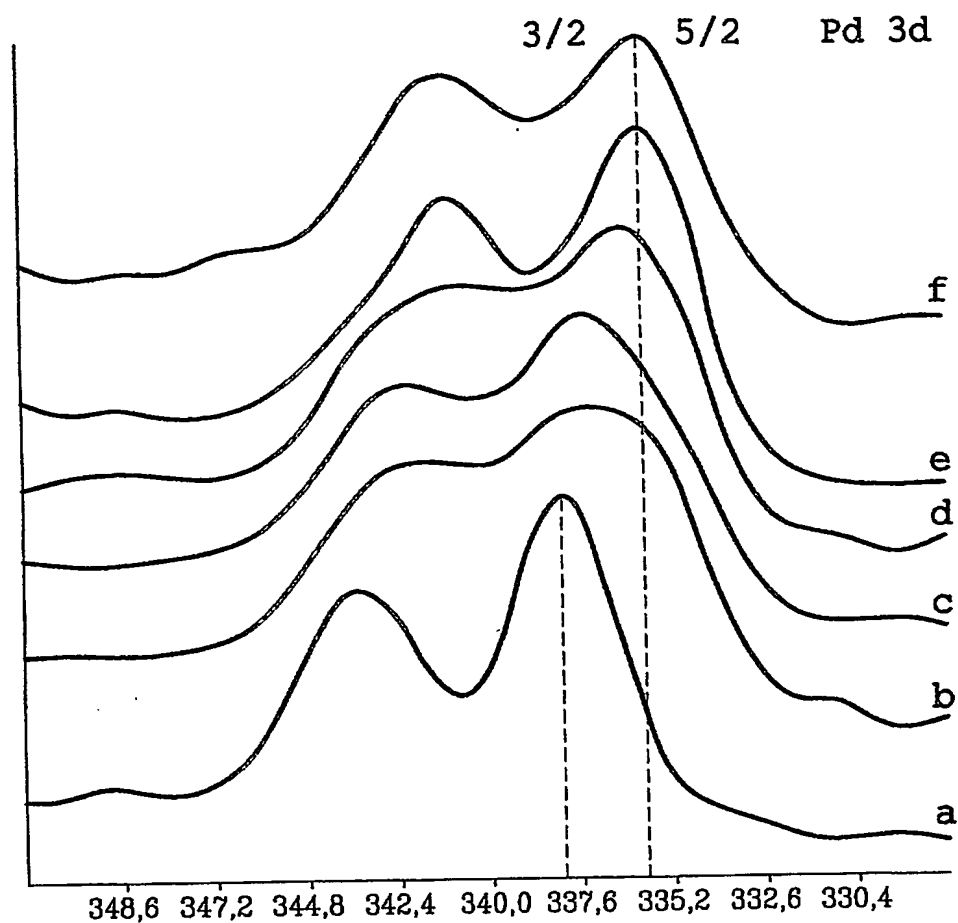


Figure 1

- a: PBT + plasma NH_3 + PdCl_2
- b: PBT + plasma NH_3 + PdCl_2 + H_2PO_2^- : 3min
- c: PBT + plasma NH_3 + PdCl_2 + H_2PO_2^- : 5min
- d: PBT + plasma NH_3 + PdCl_2 + H_2PO_2^- : 10min
- e: PBT + plasma NH_3 + PdCl_2 + H_2PO_2^- : 15min
- f: PBT + plasma NH_3 + PdCl_2 + H_2PO_2^- : 30min



- a: PBT+plasma NH_3 +PdCl₂
b: PBT+plasma NH_3 +PdCl₂+H₂PO₂: 3min
c: PBT+plasma NH_3 +PdCl₂+H₂PO₂: 5min
d: PBT+plasma NH_3 +PdCl₂+H₂PO₂: 10min
e: PBT+plasma NH_3 +PdCl₂+H₂PO₂: 15min
f: PBT+plasma NH_3 +PdCl₂+H₂PO₂: 30min

Fig. 1

2/7

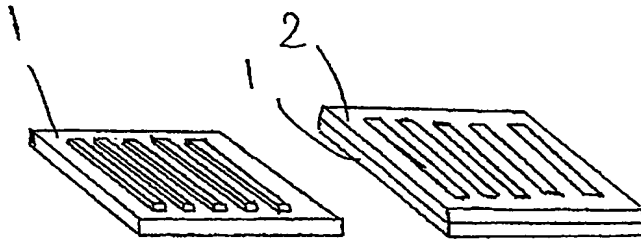


Fig 2A

Fig 2B

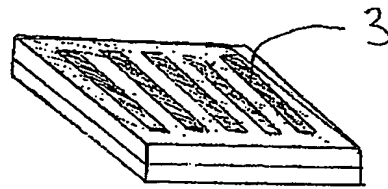


Fig 2C

activation globale

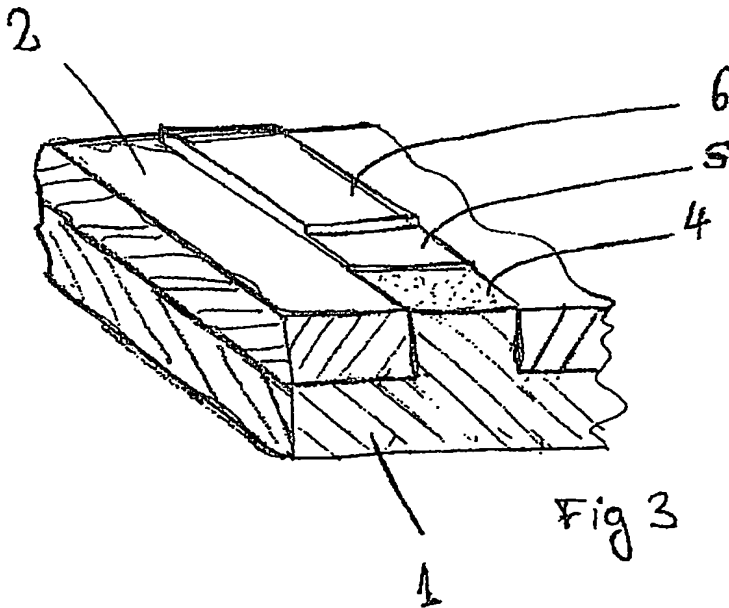


Fig 3

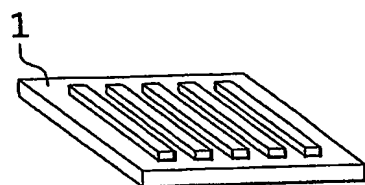


Fig. 2A

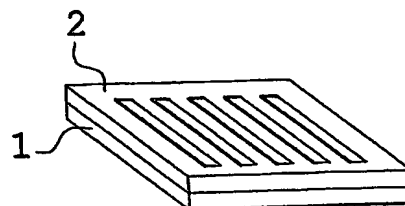


Fig. 2B

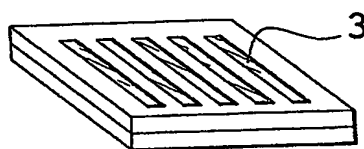


Fig. 2C

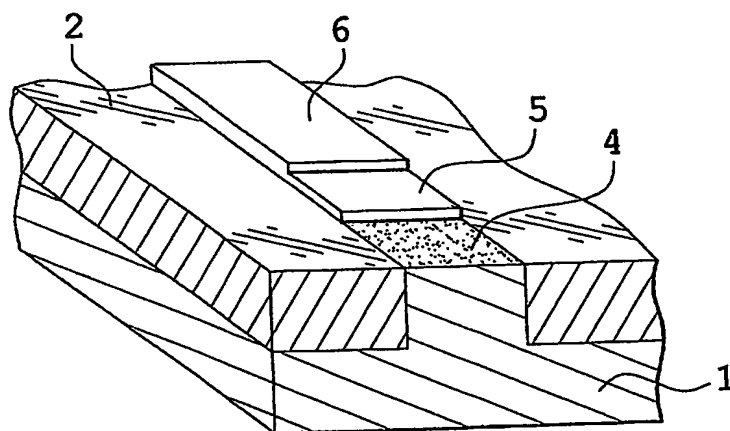


Fig. 3

3/7

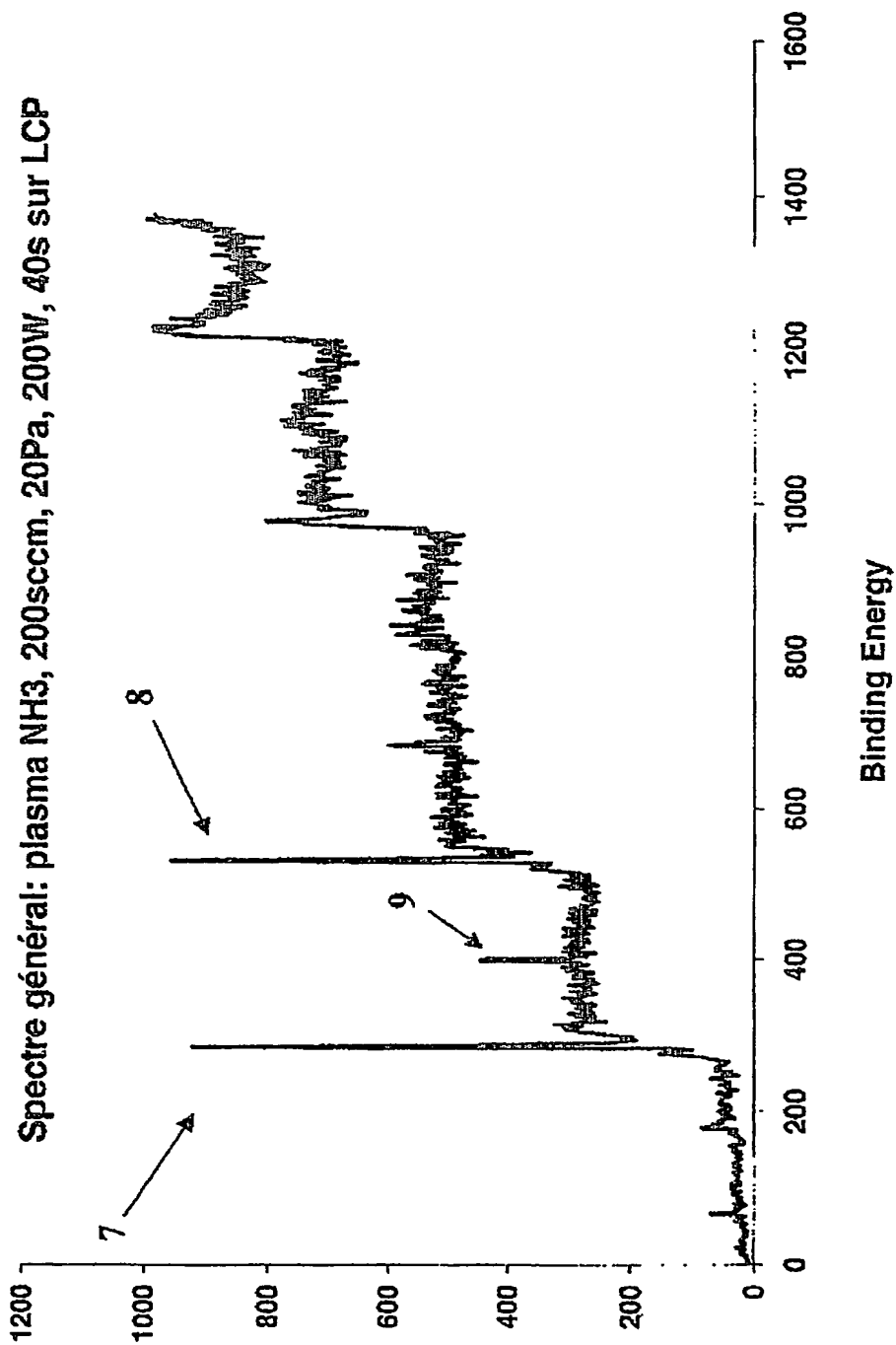


Fig. 4

Spectre général: plasma NH₃, 200sccm, 20Pa, 200W, 40s sur LCP

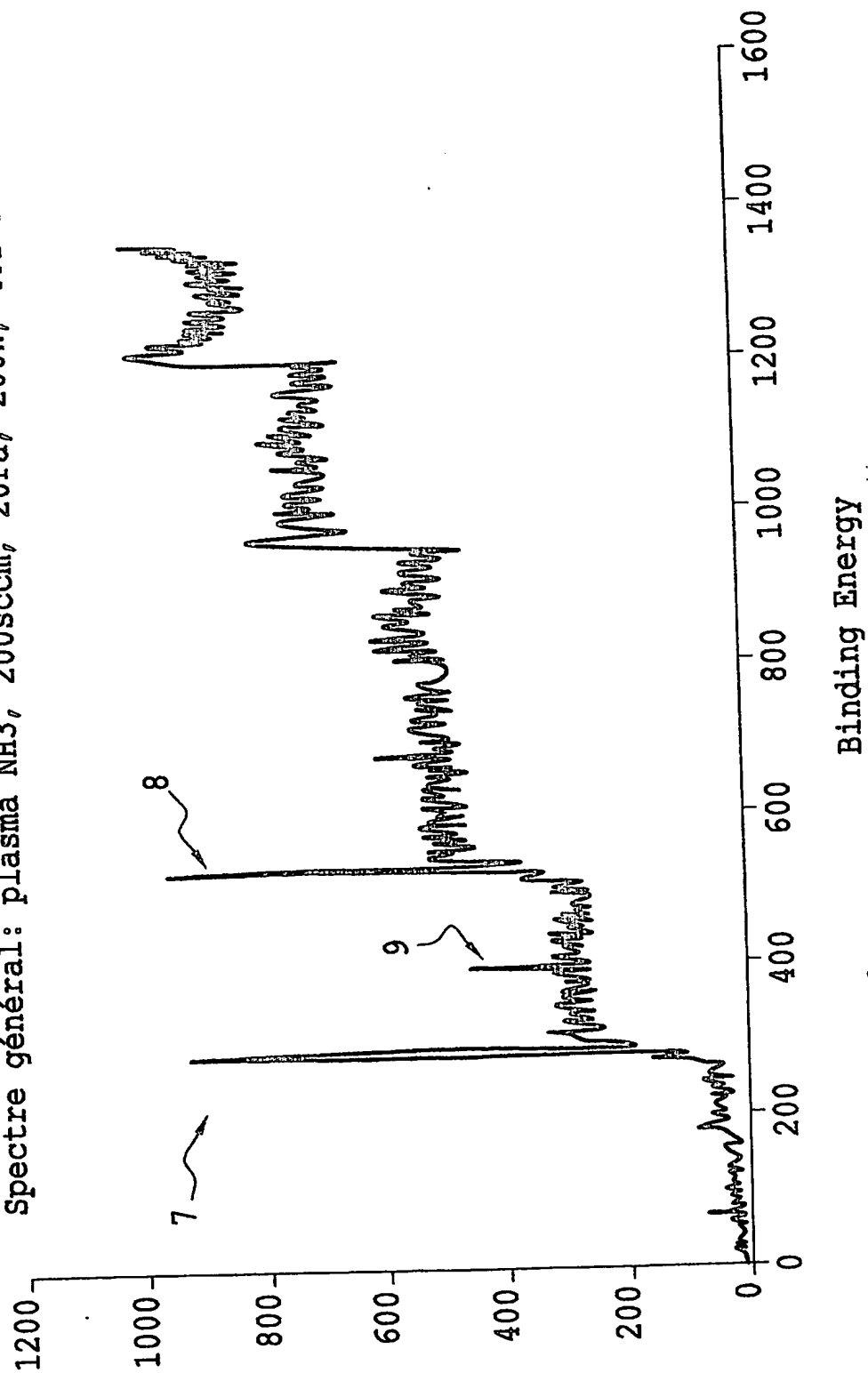
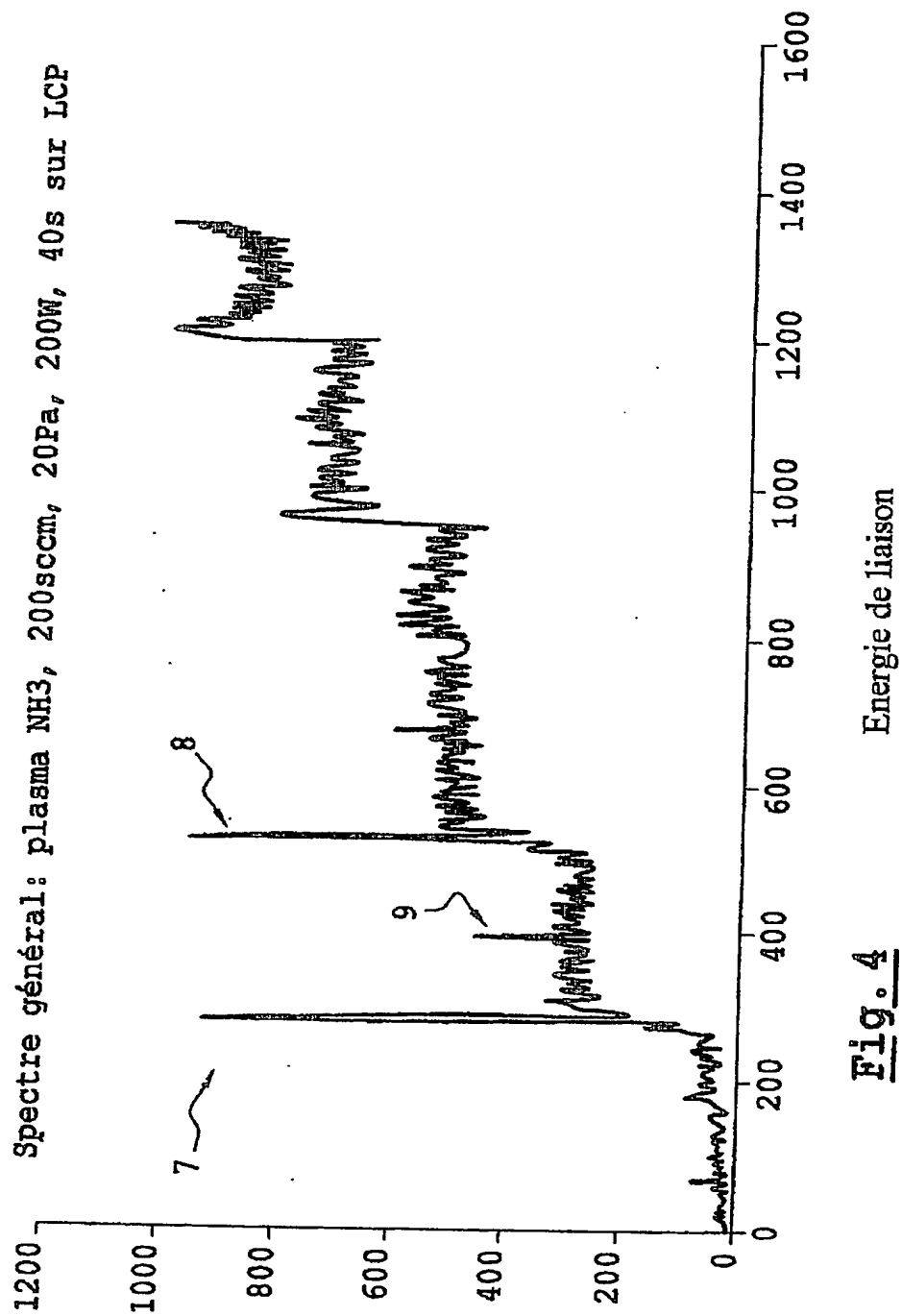


Fig. 4



4/7

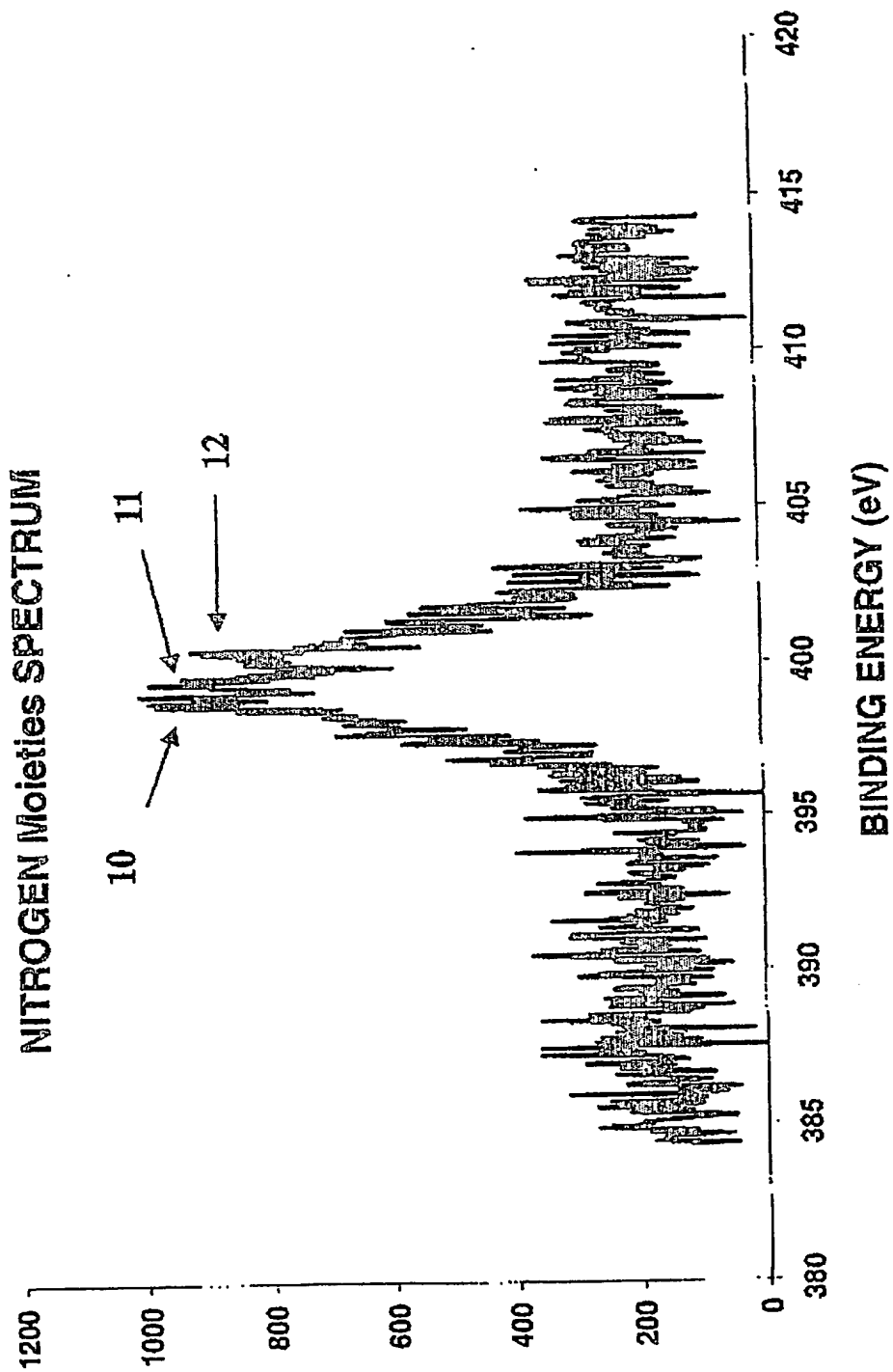


Fig. 5

4/7

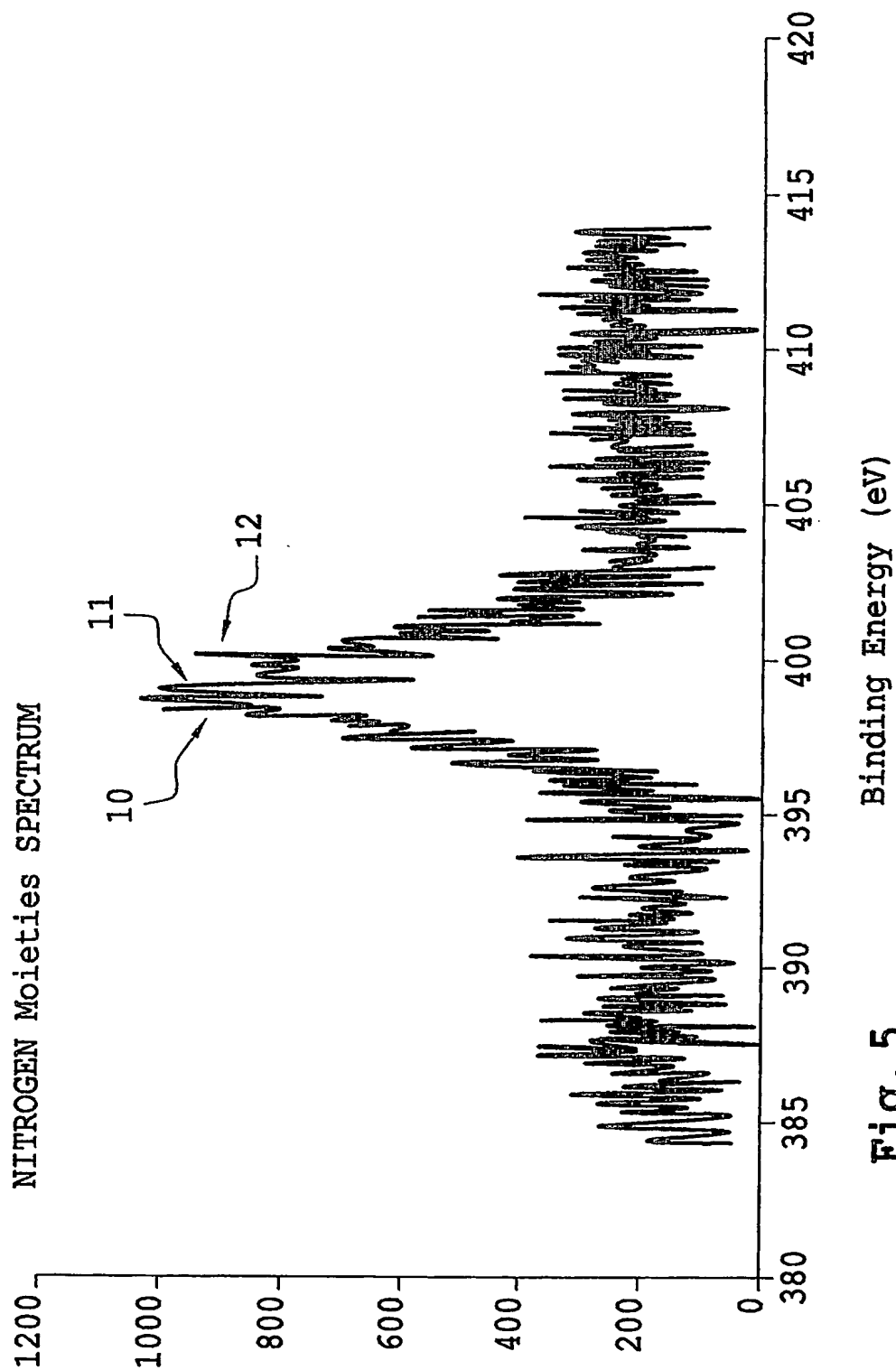
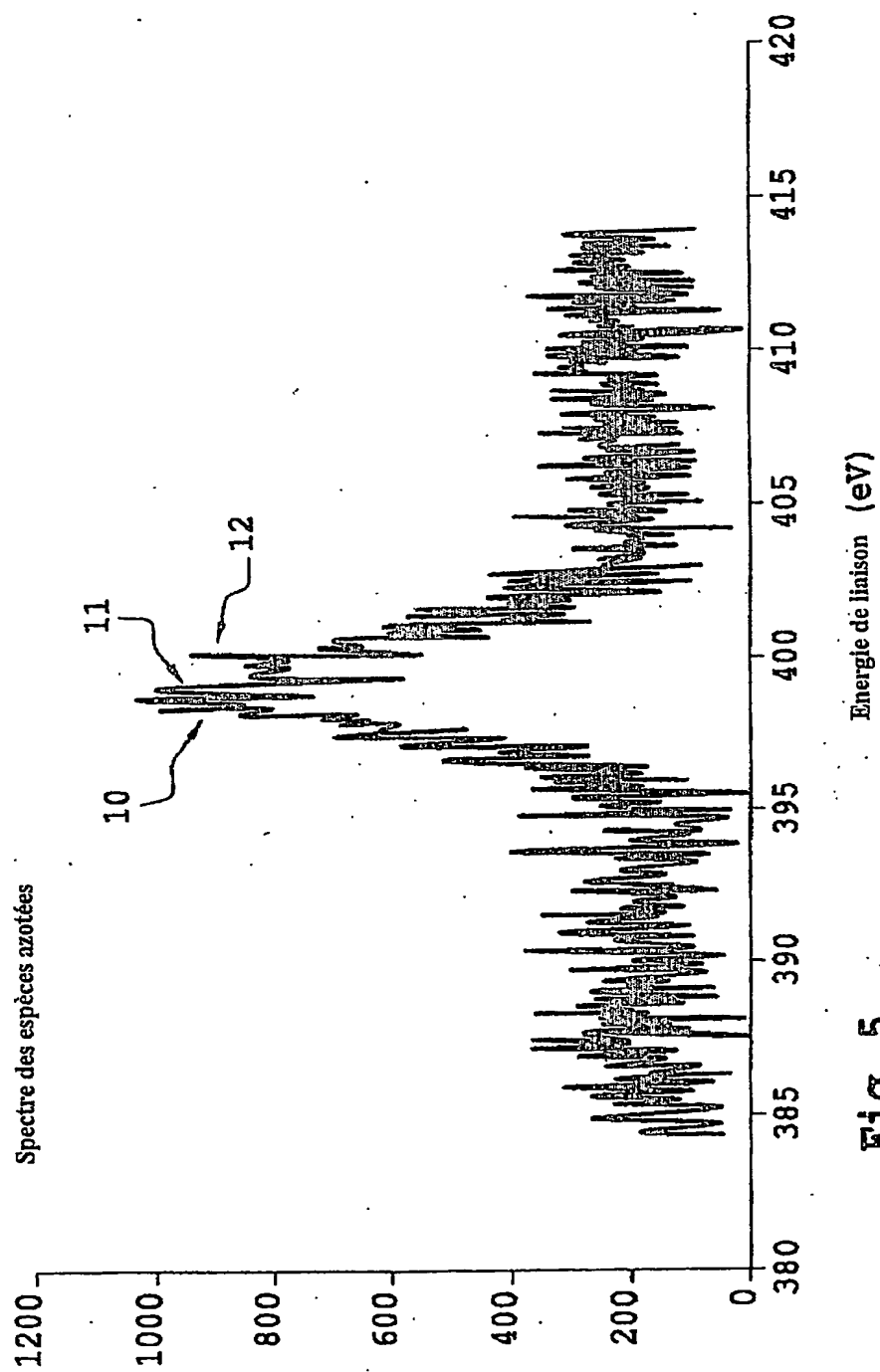
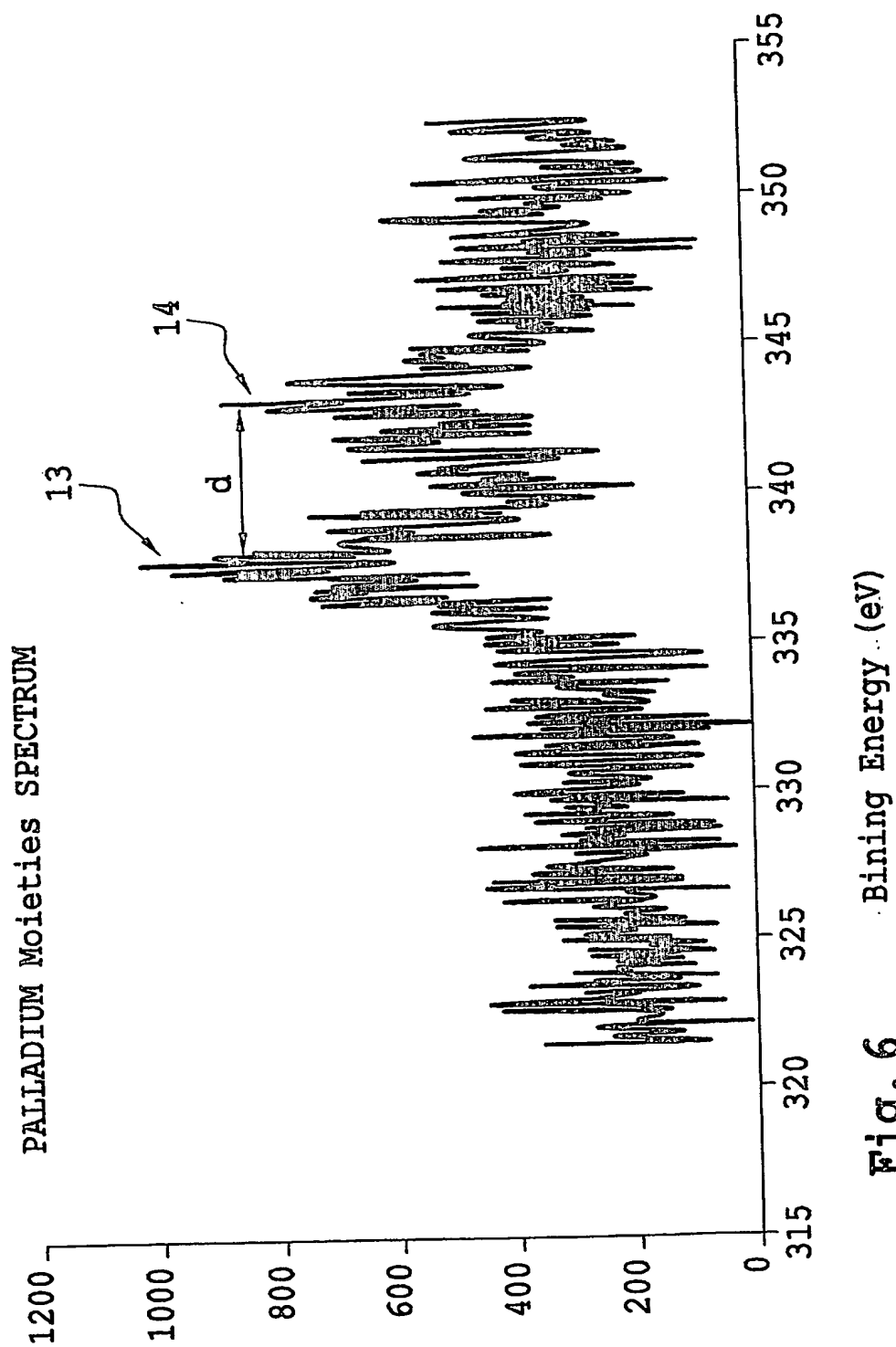
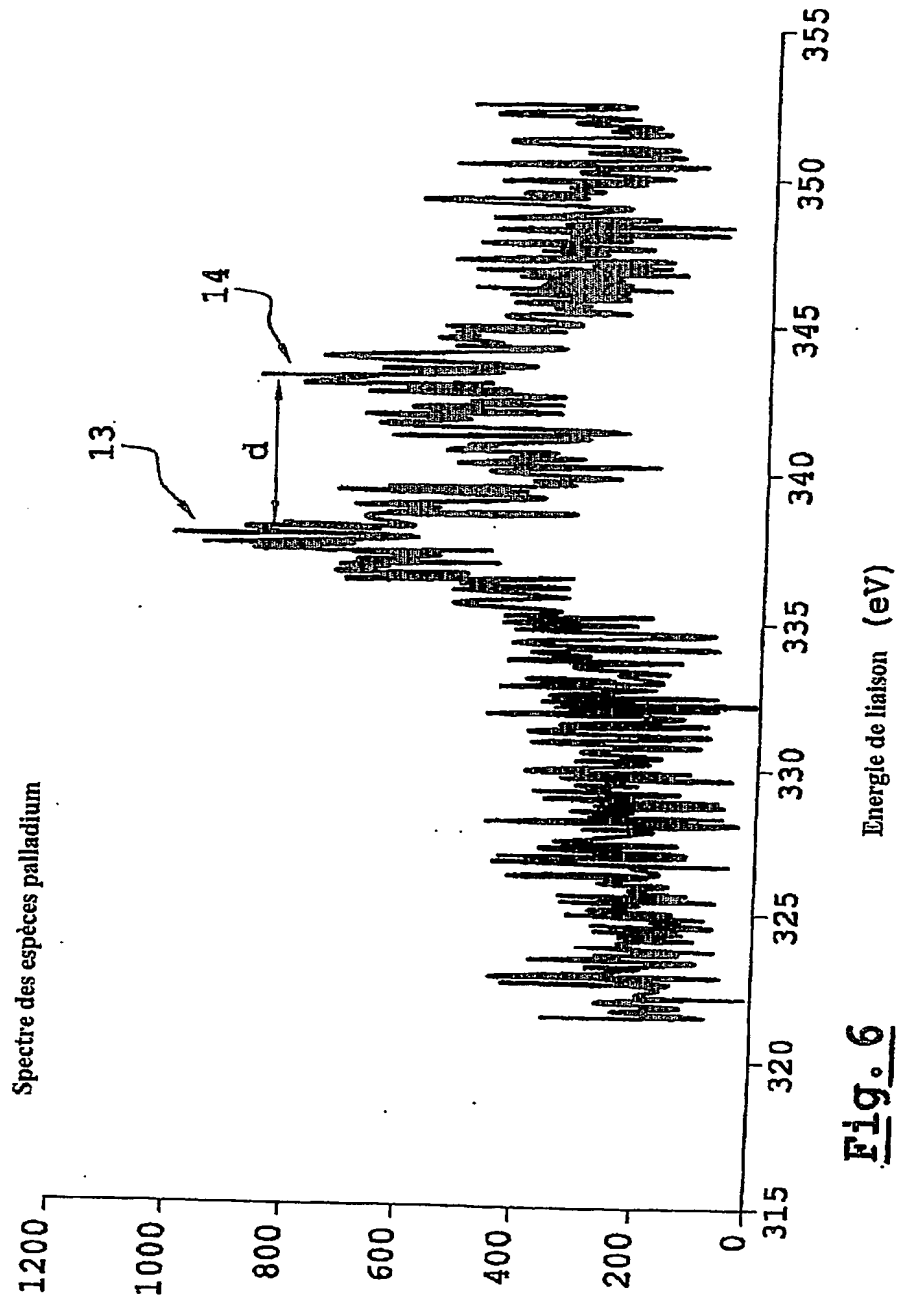


Fig. 5

Fig. 5



Fig. 6

Fig. 6

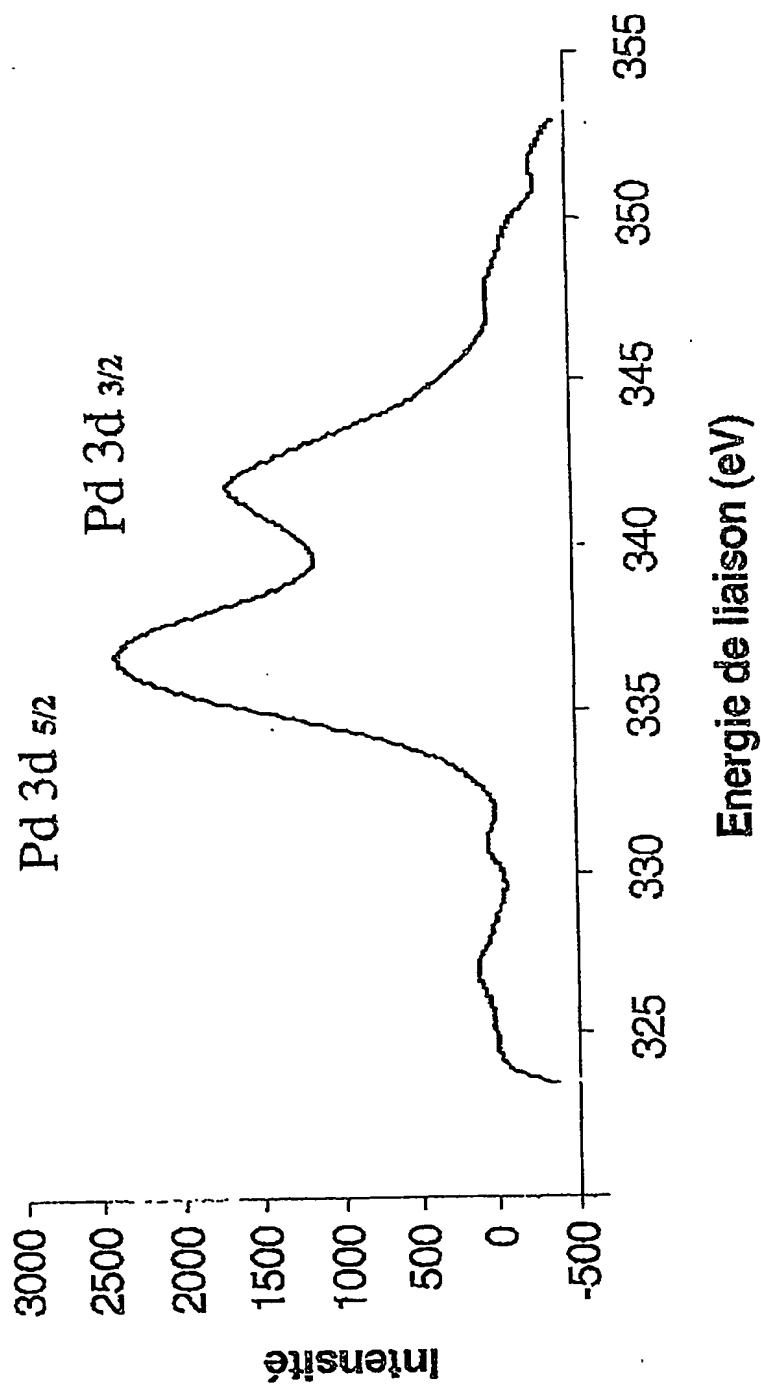


Fig. 7

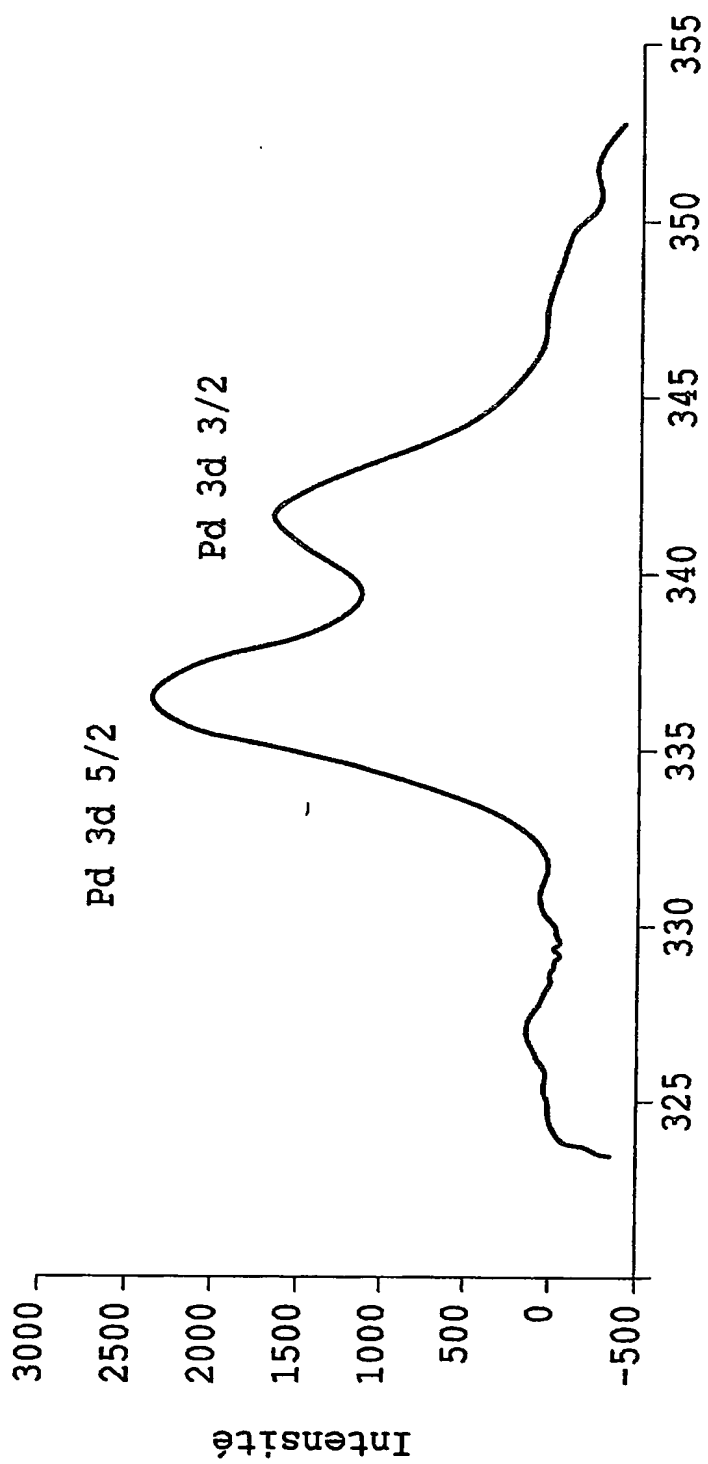
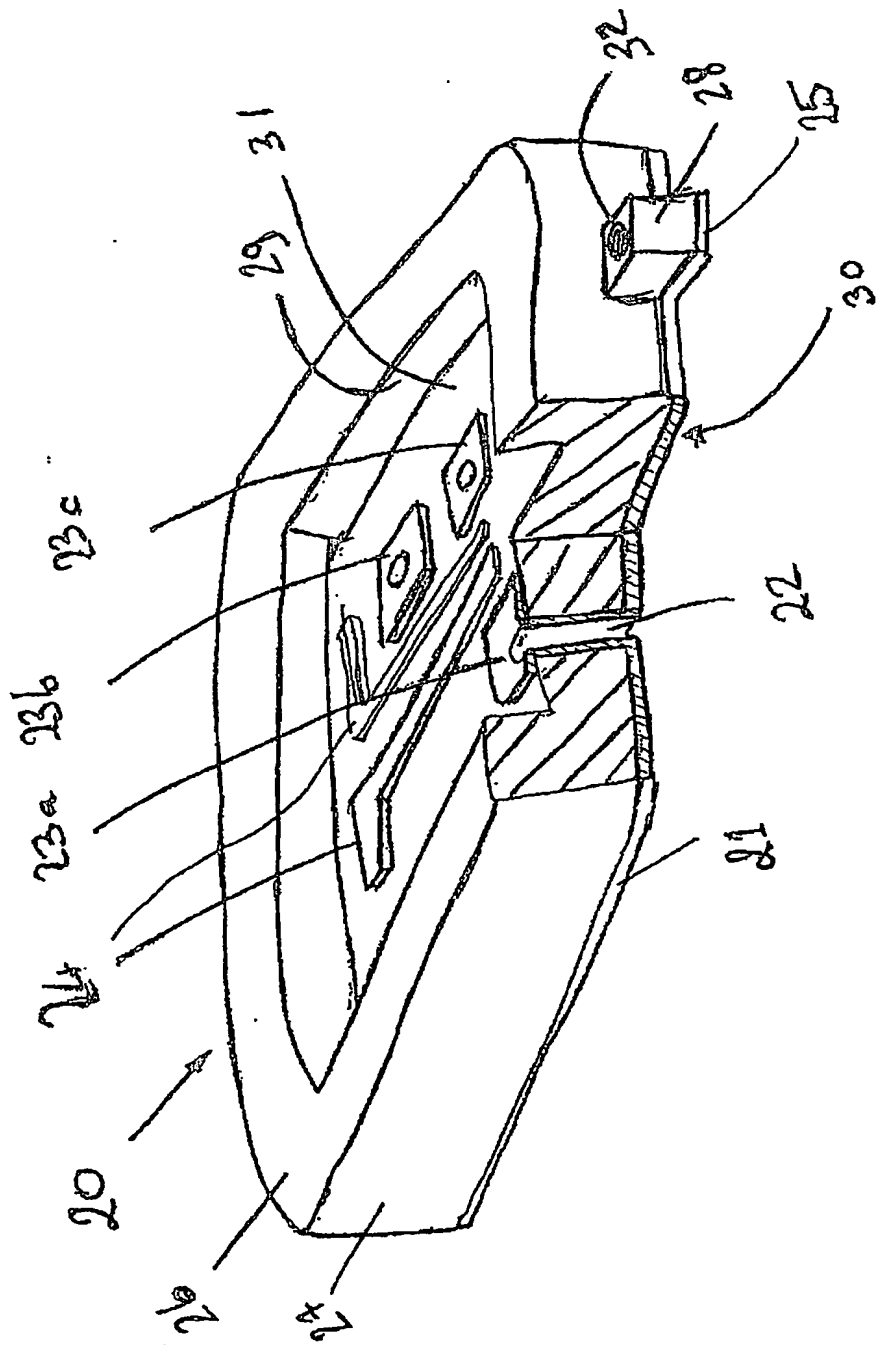


Fig. 7 Energie de liaison (eV)

Fig. 8



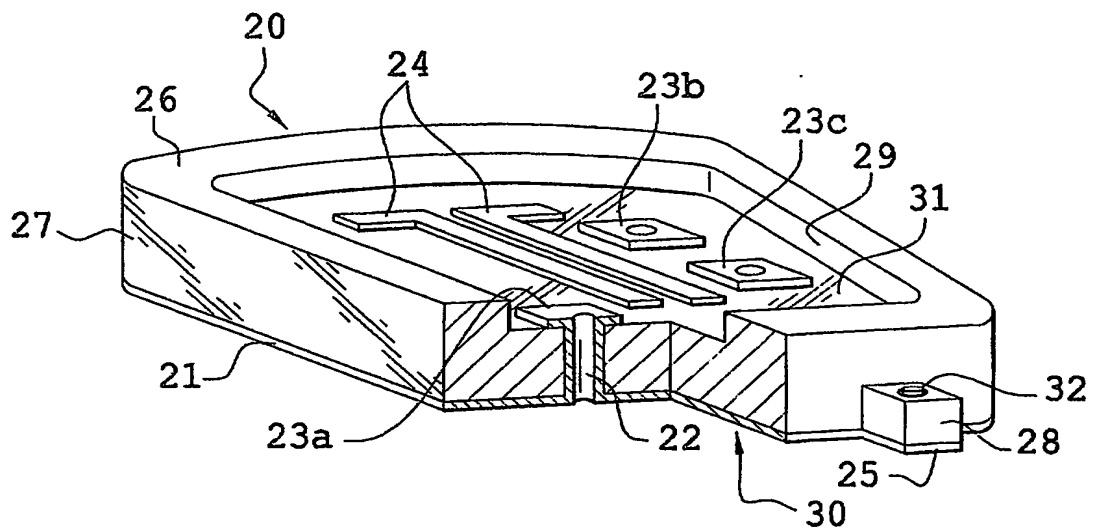



Fig. 8

BREVET D'INVENTION

Désignation de l'inventeur

références pour ce dossier	10705 FR
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	0206955
TITRE DE L'INVENTION	PIÈCES EN MATIÈRE PLASTIQUE MÉTALLISÉES
(S) DEMANDEUR(S) OU LE(S) MANDATAIRE(S):	Christian, Norbert, Marie SCHMIT
SIGNÉ(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S):	
Inventeur 1	FARES-KARAM
Nom	Antoine
Prénoms	11 avenue du Général Leclerc
Adresse	72000 LE MANS
Code postal et ville	
Société d'appartenance	
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE	
Signé par:	Christian, Norbert, Marie SCHMIT 
Date	6 juin 2002

n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Il garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.